

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE
L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard VIARD

PREMIÈRE PARTIE

"COMPOSÉS DÉRIVÉS DES CHLORURES DE TITANE (IV), ZIRCONIUM (IV), NIOBIUM (V), TANTALE (V)
ET ANTIMOINE (V) RENFERMANT DES COORDINATS A OXYGÈNE DONNEUR"

DEUXIÈME PARTIE

"COMPOSÉS DÉRIVÉS DU DICHLOROBIS (η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL) NIOBIUM RENFERMANT
DES COORDINATS A SOUFRE DONNEUR"

Soutenue le 25 Février 1981 devant la Commission d'Examen :

M. C. DEVIN, Professeur, Faculté des Sciences de Besançon

Président

M. D. GRANDJEAN, Professeur, Faculté des Sciences de Rennes

M. J. GUERCHAIS, Professeur, Faculté des Sciences de Brest

Mme L. HUBERT-PFALZGRAF, Professeur, Faculté des Sciences de Nice

M. B. LAUDE, Professeur, Faculté des Sciences de Besançon

M. J. LIVAGE, Professeur, E.N.S.C.P. Paris

} Examinateurs

4^o Diss. Besançon



THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNOLOGIES DE

L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

Digitized by the Internet Archive
in 2026

par David VIARD

Membre du jury

Président du jury : M. Jean-Pierre LAFITE, Professeur à l'Université de Franche-Comté

et membres du jury : M. Jean-Louis LAFITE, Professeur à l'Université de Franche-Comté

Membre du jury

Président du jury : M. Jean-Pierre LAFITE, Professeur à l'Université de Franche-Comté

Membre du jury

Président du jury : M. Jean-Pierre LAFITE, Professeur à l'Université de Franche-Comté

Membre du jury : M. Jean-Louis LAFITE, Professeur à l'Université de Franche-Comté

Membre du jury

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE
L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard VIARD

PREMIÈRE PARTIE

"COMPOSÉS DÉRIVÉS DES CHLORURES DE TITANE (IV), ZIRCONIUM (IV), NIOBIUM (V), TANTALE (V)
ET ANTIMOINE (V) RENFERMANT DES COORDINATS A OXYGÈNE DONNEUR"

DEUXIÈME PARTIE

"COMPOSÉS DÉRIVÉS DU DICHLOROBIS (η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL) NIOBIUM RENFERMANT
DES COORDINATS A SOUFRE DONNEUR"

Soutenue le 25 Février 1981 devant la Commission d'Examen :

M. C. DEVIN, Professeur, Faculté des Sciences de Besançon

Président

M. D. GRANDJEAN, Professeur, Faculté des Sciences de Rennes

M. J. GUERCHAIS, Professeur, Faculté des Sciences de Brest

Mme L. HUBERT-PFALZGRAF, Professeur, Faculté des Sciences de Nice

M. B. LAUDE, Professeur, Faculté des Sciences de Besançon

M. J. LIVAGE, Professeur, E.N.S.C.P. Paris

} **Examineurs**

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ BESANÇON

Président : Monsieur le Professeur Jacques ROBERT

FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

DOYEN

M. le Professeur Jean BULABOIS
Physique Générale-optique

ASSEESSEURS

M. le Professeur Bernard MILLET
Botanique
M. Robert GUYETANT, Maître-Assistant
Biol. animale Ecologie

PRÉSIDENTS HONORAIRES

MM. THIEBAUT, LÉVÊQUE

DOYENS HONORAIRES

MM. GLANGEAUD, JACQUEMAIN, CHATELET, THIEBAUT, BERNARD

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. BENNETON, CHATELET, MESNAGE, QUANTIN, THEOBALD N., THIRY,
TRILLAT, TRONCHET, UEBERSFELD

MM. BANTEGNIE Robert	: Mathématiques
BENILAN Philippe	: Mathématiques
BERNARD Jean	: Chimie Physique
BIDAULT Michel	: Taxonomie expérimentale
BROQUET Paul	: Géologie
BRUCKERT Sylvain	: Ecologie végétale
BULABOIS Jean	: Physique Gle optique
CAPODANNO Pierre	: Mécanique théorique
CERUTTI Ernest	: Chimie appliquée
CHALEAT Raymond	: Mécanique appliquée
CHARDON J-Claude	: Spectroscopie
CHAUVE Pierre	: Géologie minéralogie
COUGNARD Jean	: Mathématiques
DEVIN Claude	: Chimie 1er cycle
DOBREMEZ Jean-Fr.	: Biologie
DUBOUCHET Jacques	: Physiologie végétale
GALATRY Louis	: Physique moléculaire
GAUDEMER Yves	: Biochimie
GIRARDET Claude	: Physique Moléculaire
GOMOT Lucien	: Zoologie-Embryologie
GOUARNE René	: Mathématiques
GRAS Georges	: Mathématiques
GREMILLARD Jean	: Mathématiques
KARCHE J-Paul	: Pétrographie Minéralogie
LALLEMENT Gérard	: Mécanique appliquée
LAUDE Bernard	: Chimie organique
LESAINT Pierre	: Mathématiques I

LHOTE François	: Automatique
MERIGOUX Henri	: Cristallographie et Synthèses minérales
MIELLOU J-Claude	: Analyse numérique
MILLET Bernard	: Botanique
MONTAGNER Hubert	: Psychophysiologie
MOREELS Guy	: Astronomie
OLIVIER Marchel	: Electroniq. quantique
OYTANA Claude	: Mécanique appliquée
PAGETTI Jacques	: Corrosion et traitements de surface
PARIZET Jean	: Mathématiques
PLUVINAGE Philippe	: Physique théorique
POTIER Robert	: Physique des solides
RANGHEARD Yves	: Géologie
RIPPLINGER Jean	: Physiologie animale
ROBERT Daniel	: Physique
ROBERT Guy	: Electrochimie
ROBERT Jacques	: Mathématiques I
THEOBALD J-Gérard	: Spectroscopie hertzienne
THIEBAUT Jean	: Pétrogr. minéralogie
TREHEL Michel	: Informatique
VERNEAUX Jean	: Zoologie-Embryologie
VIENOT Jean-Charles	: Physique Gle optique
WEIL Michel	: Mathématiques

Responsable des services administratifs :

M. Jean-Marie RUNGE

Professeurs des Instituts Universitaires de Technologie dont les activités de Recherche sont rattachées à la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon

I.U.T. de BESANÇON

MM. GENTYL Claude	Spécialité : Physique
MARTINET André	Spécialité : Chimie
SONZOGNO Robert	Spécialité : Mécanique

I.U.T. de BELFORT

MM. KAUFFMANN J-Marie	Spécialité : Electrotechnique
MANDRET Gérard	Spécialité : Electronique
OIKNINE Claude	Spécialité : Mécanique
PRENEL Jean-Pierre	Spécialité : Physique
STAMON Georges	Spécialité : Informatique

A ma femme,

A Frédéric et Marie-France

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Générale 1^{er} Cycle.
Il est le fruit de plusieurs années de collaboration avec mon ami Monsieur Jacques AMAUDRUT, maître-assistant, à qui je tiens à exprimer ma très profonde reconnaissance.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur DEVIN de m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Que Monsieur le Professeur GUERCHAIS et Monsieur Jean SALA-PALA, maître-assistant à l'Université de Bretagne Occidentale, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour le soutien scientifique qu'ils m'ont apporté et l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Je remercie également Monsieur le Professeur GRANDJEAN de l'Université de Rennes et Monsieur le Professeur LIVAGE de l'Université de Paris 6, pour leur fructueuse collaboration et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués.

Il m'est agréable de remercier Madame le Professeur HUBERT-PFALZGRAF de l'Université de Nice, qui m'a fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui par leur collaboration ou leur amitié m'ont soutenu dans ce travail.

Enfin, je n'oublierai pas que je dois à "CONCOORD" les contacts scientifiques et humains qui m'ont permis de progresser.

ABREVIATIONS UTILISEES

Formules

Ar : aryle
Bu^t : tertibutyle (CH₃)₃C
Cp : η^5 -cyclopentadiényle : η^5 -C₅H₅
Et : éthyle : CH₃CH₂
Me : méthyle : CH₃
Prⁱ : isopropyle : (CH₃)₂CH

Spectres IR ou diagrammes de poudre

TF : très fort
F : fort
m : moyen
f : faible
tf : très faible

Etudes cristallographiques

pm : picomètre = 10⁻¹² m.

Conductivité

Λ : conductivité molaire

Spectres RMN

δ : déplacement chimique
ppm : partie par million

Spectres RPE

G : gauss
mT : millitesla
 $\vec{B}$: champ d'induction
g : facteur de LANDE.

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des composés de coordination, dérivés des halogénures des éléments des groupes IV et V constitue le thème principal des recherches effectuées dans notre laboratoire depuis plusieurs années.

Nos premiers travaux concernent la synthèse et la réactivité :

1) de l'oxydichlorure de titane (1, 2)

2) des alcanato-complexes du titane (IV) (3, 4, 5, 6).

Le travail exposé ici comporte deux parties.

PREMIERE PARTIE :

Les résultats précédents nous ont conduit à étendre ces études à d'autres éléments tels que le zirconium, le niobium, le tantale et l'antimoine. Nous distinguons cinq chapitres :

CHAPITRE I : Action des acides organiques sur le chlorure de tantale (V)
.....
et réactivité des composés obtenus vis-à-vis de l'oxytrichlorure de phosphore.

CHAPITRE II : Action des acides organiques sur le chlorure de niobium (V)
.....
et réactivité des composés obtenus vis-à-vis de l'oxytrichlorure de phosphore.

CHAPITRE III : Synthèses et étude du composé $\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ - Essais de
.....
synthèse des composés analogues avec l'étain et le zirconium.

CHAPITRE IV : Action de l'anhydride acétique sur les chlorures de niobium (V),
.....
de tantale (V) et d'antimoine (V).

CHAPITRE V : Essais d'interprétation des réactions observées - Propositions
.....
de mécanismes réactionnels.

DEUXIEME PARTIE :

Cette partie est le résultat des recherches effectuées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire de l'Université de BREST. Les chercheurs de ce laboratoire étudient, en particulier, les composés organométalliques du niobium, du tantale, du molybdène, du tungstène.... qui renferment des coordinats cyclopentadiényle. Notre choix s'est fixé sur l'action des coordinats à soufre donneur vis-à-vis du dichloro bis(η^5 -cyclopentadiényl)niobium.

CHAPITRE I : Les dithiocarbamato-complexes.
.....

CHAPITRE II : L'hexafluorophosphate de μ -tétrathiophosphato di[bis(η^5 -cyclopentadiényl) niobium].
.....

CHAPITRE III : Les dithiophosphato-complexes.
.....

CHAPITRE IV : Les dithioléno-complexes.
.....

PREMIÈRE PARTIE

COMPOSES DERIVES DES CHLORURES DE TITANE (IV), ZIRCONIUM (IV),
NIOBIUM (V), TANTALE (V) et ANTIMOINE (V) RENFERMANT DES COORDINATS
A OXYGENE DONNEUR

POSITION DU PROBLEME

Après l'étude des alcanato-complexes des halogénures d'étain (IV) et de titane (IV) réalisée dans notre laboratoire par J. AMAUDRUT (7) nous avons constaté (3), que l'action de l'oxytrichlorure de phosphore en excès sur les bis (trichloromonoalcanatotitane) conduit au composé $(\text{TiCl}_3 \text{ PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3)_2$ préparé précédemment par DEHNICKE (8) par action de POCl_3 sur TiOCl_2 .

Ce composé est isostructural de $(\text{SnCl}_3 \text{ PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3)_2$ dont la structure radiocristallographique est connue (9).

La réaction :



est surprenante par le fait que le titane (le zirconium ou l'étain) abandonne une liaison métal-oxygène au profit d'une liaison métal-chlore. Le titane est très avide d'oxygène. Ses dérivés halogénés évoluent habituellement vers des composés oxygénés. D'autre part, il est intéressant de connaître le mécanisme de la réaction de substitution du coordinaat RCOO :



L'action comparée du chlorure d'acétyle sur le bis(trichloromonoacétatotitane) et sur l'oxydichlorure de titane permet d'approcher le problème. Dans ces deux cas, un composé unique est obtenu :



La structure radiocristallographique est établie. La réaction

$\text{TiOCl}_2 + 2 \text{ CH}_3\text{COCl} \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ est encore plus surprenante que la réaction indiquée par DEHNICKE (8) puisque le dérivé chloré du titane s'enrichit non pas d'une, mais de deux liaisons métal-chlore.

Afin d'obtenir plus de précisions sur les réactions intermédiaires, nous avons cherché à utiliser d'autres chlorures métalliques tels que ZrCl_4 et SnCl_4 . Mais c'est dans le cas des métaux du groupe V : Sb, Nb et Ta que les résultats sont les plus intéressants.

Quelques chloroalcanato-complexes du zirconium, ou de l'antimoine sont connus. En revanche, nous n'avons pratiquement pas trouvé de renseignements concernant des dérivés de ce type pour le tantale et le niobium. La connaissance de leurs propriétés nous aurait pourtant été très utile.

TECHNIQUES UTILISEES

Manipulations en atmosphère sèche

Tous les composés étudiés dans cette première partie sont extrêmement sensibles à l'humidité.

En conséquence, toutes les manipulations sont faites :

- 1) sous courant d'azote séché par passage sur anhydride phosphorique.
- 2) sous boîte à gants étanche, contenant plusieurs bacs remplis d'anhydride phosphorique.

Analyses chimiques

Elles ont été réalisées au laboratoire.

- 1) L'élément chlore est dosé par potentiométrie.
- 2) L'élément titane est dosé par colorimétrie à 400 nm du complexe formé avec le peroxyde d'hydrogène en milieu sulfurique (10).
- 3) L'élément niobium est dosé par gravimétrie sous forme Nb_2O_5 après précipitation en milieu ammoniacal, filtration, lavage en milieu ammoniacal et enfin calcination à 1000°C (11).
- 4) L'élément tantale est dosé par gravimétrie sous forme Ta_2O_5 après hydrolyse de l'échantillon et addition d'hydroxyde de sodium jusqu'à floculation, puis filtration et lavage à l'aide d'une solution ammoniacale et enfin calcination à 1000°C .
- 5) L'élément antimoine est dosé par iodométrie (12).
- 6) Les groupements RCO de RCOCl , RCOO ou $(\text{RCO})_2\text{O}$ sont dosés sous forme d'acide RCOOH après hydrolyse de l'échantillon en milieu chlorhydrique, suivi d'un entraînement de l'acide à la vapeur. L'acidité totale du distillat est neutralisée à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. La quantité d'acide chlorhydrique entraînée est déterminée par dosage des chlorures (voir ci-dessus)

Spectres d'absorption infrarouge

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un appareil "BECKMAN IR 10" ou d'un appareil "PERKIN-ELMER, modèle 577".

- 1) Soit à partir d'une suspension, du solide dans le nujol, placée entre deux fenêtres de CsI (parfois de KBr).

2) Soit à partir du solide seul, finement broyé et déposé par frottement entre deux fenêtres de KBr.

La première méthode permet d'obtenir des spectres de bonne qualité entre 400 et 250 cm^{-1} mais l'emploi du nujol présente des inconvénients :

- ses bandes d'absorptions masquent des bandes de nos composés.

- il provoque un début de décomposition des solides à étudier de sorte que des bandes supplémentaires apparaissent souvent.

La deuxième méthode permet de remédier à ces deux inconvénients, mais en raison de la fragilité de l'iodure de césium, il est nécessaire d'utiliser des fenêtres en KBr. La partie du spectre située en-dessous de 350 cm^{-1} est alors inexploitable.

Cryométrie

L'appareillage utilisé est celui mis au point par AMAUDRUT et coll.(13). Il se compose d'un pont de WHEATSTONE dont l'une des branches est constituée par une thermistance. Le déséquilibre du pont est enregistré à l'aide d'un enregistreur potentiométrique. Le solvant utilisé est le benzène. La cellule est constituée par un tube de SCHLENK légèrement modifié, ce qui permet de travailler sous azote sec. La cellule est placée dans une enceinte dont la température est maintenue à $+ 2^{\circ}\text{C}$ environ. La température de cristallisation commençante de la solution est déterminée en extrapolant, par la méthode linéaire de MOULIN (14), la courbe enregistrée au cours de la cristallisation. L'équilibre du pont de WHEATSTONE est réalisé lorsque le benzène pur cristallise. L'abaissement de température de cristallisation ΔT observé entre le solvant pur et la solution est proportionnel à la différence des cotes $\Delta L = A \cdot \Delta T$

D'après la loi de RAOULT

$$\Delta T = K m \quad \text{quand } m \text{ tend vers } 0.$$

K est une constante caractéristique du solvant. m est la molalité réelle de la solution.

Donc :

$$\Delta L = Q m$$

$Q = \frac{\Delta L}{m}$ représente la valeur de la constante cryométrique à concentration finie et $\bar{Q}_{lim}$ sera extrapolé pour une dilution infinie.

m_0 représente la molalité de la solution calculée pour un soluté supposé sous forme monomère. L'étude consiste à tracer $Q = f(m_0)$.

L'étalonnage est réalisé à l'aide de naphthalène, composé monomère dans le benzène.

La courbe obtenue pour le composé étudié

- est confondue avec celle du naphthalène si le composé est monomère ($m = m_0$),
- est située au-dessus si le composé est dissocié ($m > m_0$),
- est située en-dessous si le composé est associé ($m < m_0$).

CHAPITRE I

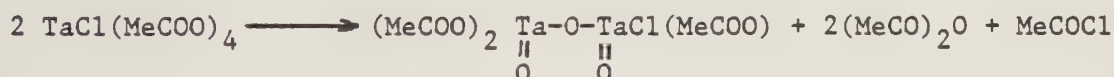
ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LE CHLORURE DE TANTALE (V)
ET REACTIVITE DES COMPOSES OBTENUS VIS-A-VIS DE L'OXYTRICHLORURE DE PHOSPHORE

I - INTRODUCTION

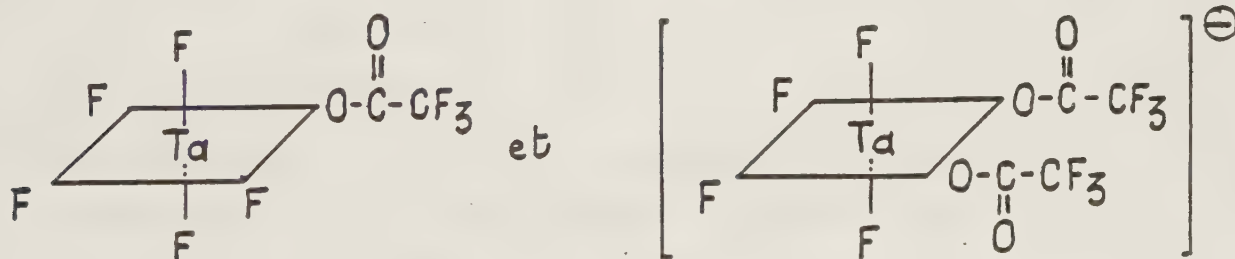
D'après FAIRBROTHER (14) le pentachlorure de tantale réagit avec les hydroxycomposés tels que les acides organiques, les alcools et les phénols, pour donner dans un premier temps des complexes d'addition. L'élimination de chlorure d'hydrogène qui se produit rapidement conduit souvent à la formation de chaînes Ta-O-Ta. En fait, très peu d'études concernent les composés du tantale obtenus à partir d'acides organiques. FUNK et NIEDERLANDER (15) indiquent que le chlorure de tantale (V) réagit avec l'acide acétique dans un premier temps suivant le schéma :



Le produit formé se présente sous forme d'une laque qui, placée sur hydroxyde de potassium donne $\text{TaCl}(\text{MeCOO})_4$. Ce composé, chauffé vers 80°C sous pression réduite se décompose suivant le schéma :



D'autres composés du tantale renfermant des groupements carboxylates ont été préparés par d'autres voies. BROWNSTEIN (17) obtient deux complexes par action du trifluoroacétate d'ammonium sur TaF_5 . L'auteur leur attribue les structures suivantes :



Le composé $\text{TaO}(\text{MeCOO})_3$ est signalé. Il entre dans la composition de catalyseurs d'oxydation pour transformer des hydrocarbures alkylaromatiques en acides carboxyliques aromatiques (18).

Les solutions aqueuses d'acide tantalique forment des complexes avec les acides oxaliques ou tartriques (19). Les structures des produits formés ne sont pas précisées. L'acide salicylique en excès sur TaCl_5 conduit au composé $\text{Ta}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_5$ par fusion des deux solides et au composé $\text{Ta}_2\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$ si la réaction est effectuée dans l'éther (20).

L'action des phénols et des alcools est mieux connue. Il y a départ de chlorure d'hydrogène et formation de groupements OR. Le nombre de ces groupements fixés sur le tantale dépend du réactif ROH de départ, des proportions, de la température et du milieu dans lequel s'effectue la réaction. Des exemples de ces réactions sont présentés dans le tableau n° 1.

Réactifs	Solvant	Température	Produit	Références
phénol	-	fusion	Ta(OC ₆ H ₅) ₅	21
"	CS ₂	reflux	Ta(OC ₆ H ₅) ₄ Cl	22
naphtol	CS ₂	reflux	Ta(OC ₁₀ H ₇) ₃ Cl ₂	22
"	CCl ₄	reflux	Ta(OC ₁₀ H ₇) ₅	21
anthranol	CS ₂	reflux	Ta(OC ₁₄ H ₉) ₂ Cl ₃	22
alcool	alcool	20°C	TaCl ₂ (OR) ₃	16 , 23
éthanol + NH ₃	"	20°C	Ta(O Et) ₅	24
alcool + acétylacétone	"	20°C	TaCl ₂ Acac(OR) ₂	25 , 26
méthanol + acétylacétone + LiOMe	"	20°C	TaCl Acac(OMe) ₃	27
"	"	20°C	TaCl(OMe) ₄	27
"	"	20°C	Ta Acac(OMe) ₄	27

Tableau n°1 : Exemples de composés obtenus par action des phénols et des alcools sur TaCl₅

Les penta-alcoxo-complexes présentent la particularité d'échanger des groupements alcoxy contre d'autres coordinats dérivés de composés hydroxylés suivant le schéma :

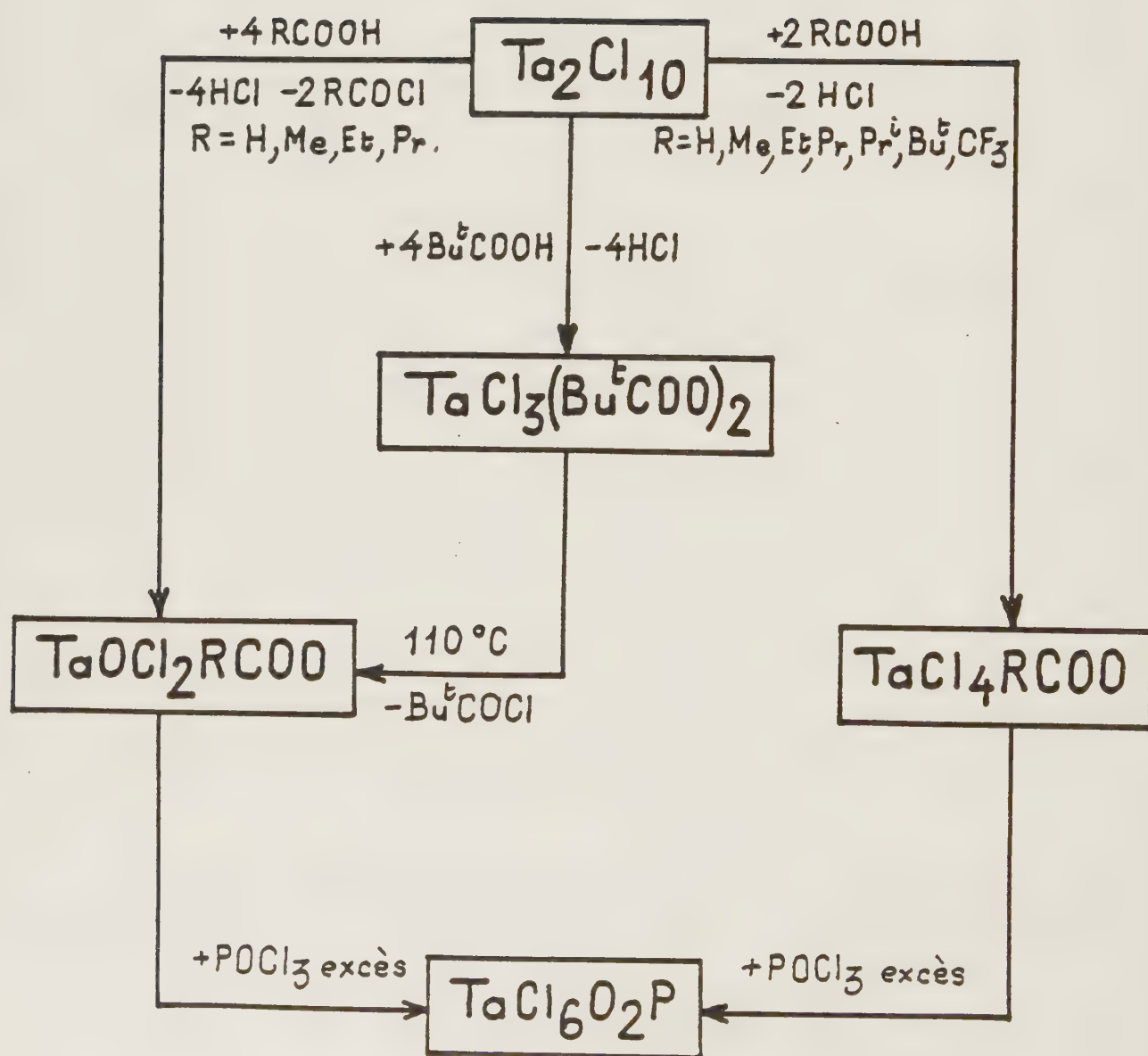


C'est ainsi qu'il est possible de substituer un coordiat alcoxy, β dicétonate, glycolate etc... à un groupement alcoxy (24,28). Le mécanisme de cette réaction n'est pas parfaitement connu, mais il est certain qu'il y a rupture des liaisons Ta-O. Il est remarquable de constater que des réactions

de substitution sont possibles avec des esters MeCOOR' : il y a formation d'alcoxo-complexes mixtes $\text{Ta(OR)}_{(5-n)} (\text{OR}')_n$ et d'ester MeCOOR à condition que R soit plus petit que R' (28 a).

Nous avons tenté d'isoler et d'étudier les solides obtenus par action des acides organiques sur le pentachlorure de tantale. Nous rapprocherons nos résultats de ceux rapportés ci-dessus.

II - RESULTATS



1) Etude des composés TaCl_4RCOO ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$ et CF_3)

Quel que soit l'acide RCOOH de départ, le composé TaCl_4RCOO est obtenu sous forme de cristaux. L'étude cryométrique des solutions benzéniques montre que la valeur de la constante cryométrique Q , définie page 6 est environ la moitié de celle déterminée pour le naphthalène (figure 1). Ceci s'explique par la prédominance d'espèces dimères $(\text{TaCl}_4\text{RCOO})_2$ dans la solution. L'étude infrarouge (tableau n° 2) permet de confirmer la présence des liaisons Ta-Cl et des groupements RCOO .

Nombre d'ondes cm^{-1}	:	Attribution proposée
1560 - 1500	:	$\nu_{\text{as}} \text{COO}$
1430 - 1390	:	$\nu_{\text{s}} \text{COO}$
350 - 365	:	ν_{TaCl}

Tableau n°2 : Position des principales bandes d'absorption infrarouge dans les composés TaCl_4RCOO ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$) ($\text{R} = \text{CF}_3$ exclu)

Ces groupements peuvent être monodentés, en pont entre deux éléments tantale ou chélatants. Les résultats infrarouges concernant ces diverses possibilités pour des composés dont les structures radiocristallographiques sont connues, sont présentés dans le tableau n° 3

Il est impossible d'établir une relation simple entre la position des bandes d'absorption ν_{COO} et la structure du groupement alcanolate.

Le spectre RAMAN de $\text{TaCl}_4(\text{Bu}^t\text{COO})$ comporte plusieurs bandes entre 400 et 150 cm^{-1} et en particulier une bande intense à 166 cm^{-1} . Le composé $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ possède des ponts chlore et présente une bande intense à 171 cm^{-1} (43). Compte tenu de cette analogie spectrale, en raison également des résultats cryométriques, nous proposons la structure suivante :

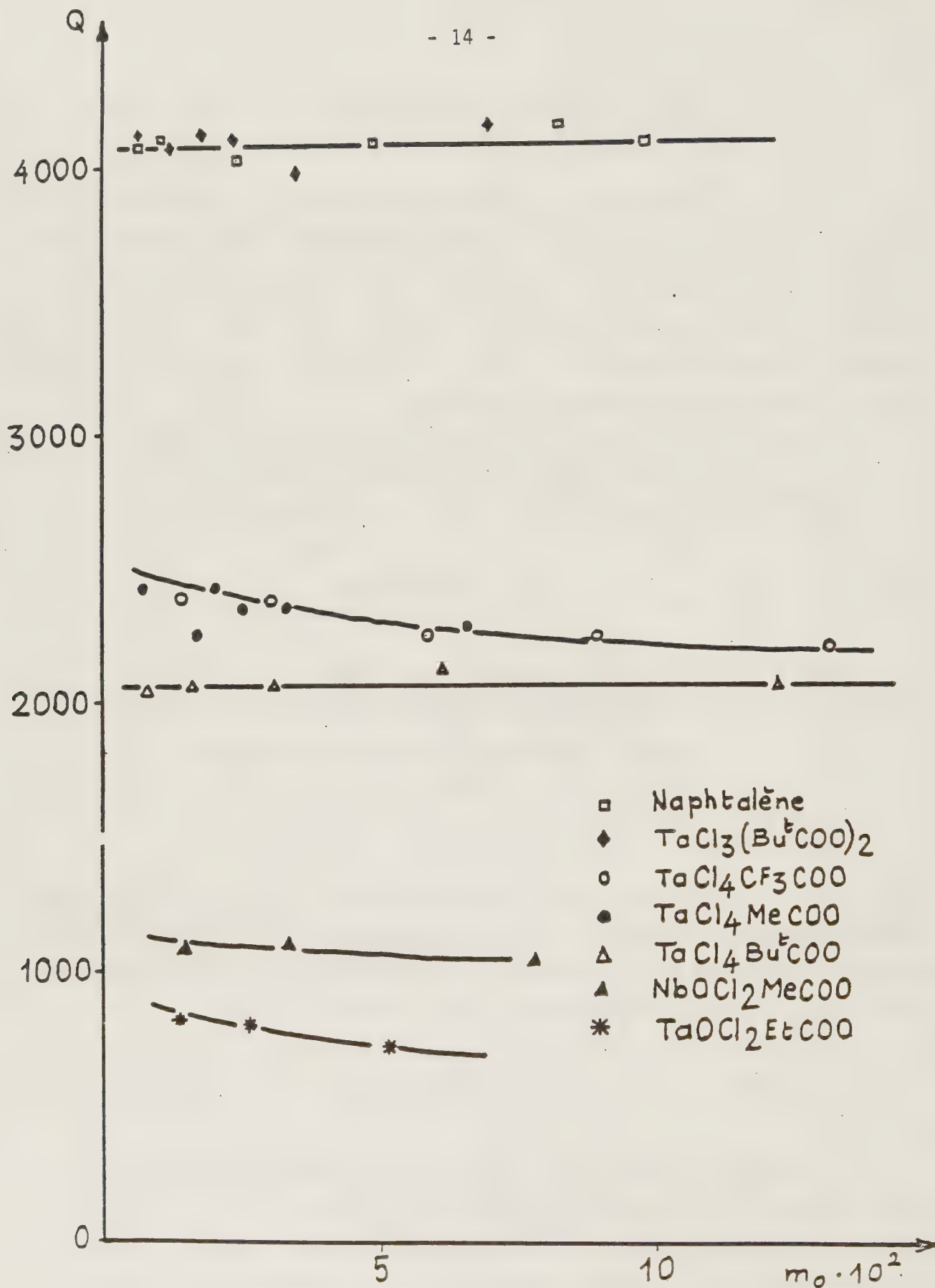
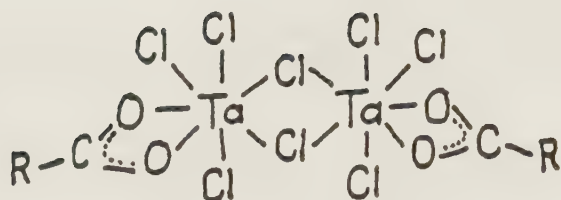


Figure 1 : Courbes $Q = f(m_0)$ pour des solutions benzéniques de quelques alcanato-complexes

Composés	Structure du groupement COO	Réf.	$\nu_{as} \text{ COO}$ nombre d'ondes cm^{-1}	$\nu_s \text{ COO}$ nombre d'ondes cm^{-1}	Réf.
(Na MeCOO solide	ionique symétrique		1578	1414	29
(Li MeCOO, 2 H ₂ O	ionique disymétrique	30	1690-1570	1418	
(Ni (MeCOO) ₂ , 4 H ₂ O	monodenté	31	1520	1413	32
(Cp ₂ NbBu ^t COO C ₆ H ₅ C≡CC ₆ H ₅	monodenté	34	(1618 à	1330)	34
(Zn(MeCOO) ₂ (thiourée) ₂	monodenté ? chelate?	35	1577	1425	32
(Cp ₂ Nb Bu ^t COO	chelate	33	(1652 à	1305)	34
(Zn(MeCOO) ₂ , 2 H ₂ O	chelate	36	1550	1430	32
(Cu ₂ (MeCOO) ₄ , 2 H ₂ O	pont	37	1605	1425	38
(Zn ₄ O(MeCOO) ₆	pont	39	1639	1489	38
(Re ₂ (MeCOO) ₂ Me ₂ Cl ₂ , Me ₂ SO	pont	40	(1465 à	1310)	40
(Rh ₂ (MeCOO) ₄	pont	41	(1580 à	1355)	42

Tableau n° 3 : Comparaison des vibrations ν_{COO} pour
les diverses possibilités de structure des
groupements RCOO

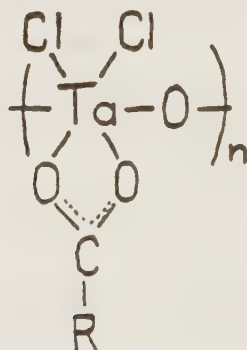
- Lorsque l'attribution est imprécise, les domaines sont donnés
entre parenthèses



2) Etude des composés $\text{TaOCl}_2 \text{RCOO}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$)

Tous les composés de ce type n'ont pas pu être obtenus.

L'étude cryométrique du seul composé suffisamment soluble dans le benzène conduit à une valeur de la constante cryométrique Q environ 5 fois plus faible que celle trouvée pour le naphthalène (figure 1, page 14). Les composés $\text{TaOCl}_2 \text{RCOO}$ correspondent donc à des formes polymères. Ceci est confirmé par l'étude des spectres d'absorption infrarouge qui comportent un très gros massif mal résolu, centré sur 700 cm^{-1} . C'est le domaine des vibrations des liaisons $\text{Ta}-\text{O}$ dans les composés formés de chaînes $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$. La polymérisation a pour effet d'élargir les bandes $\nu_{\text{s COO}}$ et $\nu_{\text{as COO}}$ de sorte qu'il n'apparaît qu'un seul massif mal résolu entre 1300 et 1560 cm^{-1} . Les bandes d'absorption très intenses situées entre 345 et 360 cm^{-1} sont attribuables à ν_{TaCl} . L'étude RAMAN en dessous de 200 cm^{-1} s'est révélée impossible à cause d'un phénomène de fluorescence, ce qui ne permet pas de préciser s'il existe des ponts chlore dans ce composé. Avec cette réserve, nous proposons la structure suivante :



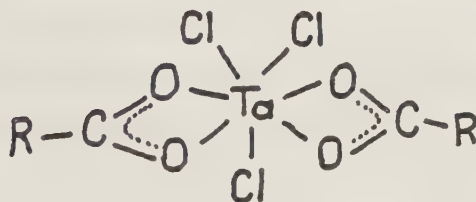
3) Etude du composé $\text{TaCl}_3 (\text{Bu}^t \text{COO})_2$

La grande solubilité de $\text{TaCl}_3 (\text{Bu}^t \text{COO})_2$ dans le benzène est en faveur d'une structure moléculaire. L'étude cryométrique des solutions benzéniques conduit à une valeur de la constante cryométrique Q égale à celle trouvée dans le cas du naphthalène (figure 1, page 14). Il s'agit donc d'un composé monomère.

Le spectre RMN ^1H qui, ne présente qu'un seul pic indique que les deux groupements pivalate jouent le même rôle en solution. L'étude infrarouge du solide (tableau n° 15, page 30) révèle en particulier les absorptions ν_{COO} à 1430, 1450 et 1500 cm^{-1} .

L'étude RAMAN ne permet pas de vérifier l'absence de ponts chlore en raison d'un phénomène de fluorescence en-dessous de 240 cm^{-1} .

Nous proposons la structure suivante :



dans laquelle les deux groupements pivalate sont chelatés, ce qui entraîne la coordinence 7 pour le tantale. La décomposition thermique de ce solide conduit à la formation de chlorure de pivaloyle et d'un résidu dont l'analyse chimique correspond à $\text{TaOCl}_2 \text{Bu}^t \text{COO}$. Ceci est en accord avec le spectre infrarouge. En effet, la présence d'un massif très large centré sur 720 cm^{-1} est caractéristique des chaînes Ta-O-Ta, ce qui est également confirmé par l'élargissement des bandes ν_s et $\nu_{as} \text{COO}$ à 1420, 1460 et 1520 cm^{-1} .

4) Etude du composé $\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$

L'analyse chimique et le spectre d'absorption infrarouge de ce composé indique qu'il est différent du composé $\text{TaOCl}_2 \text{PO}_2\text{Cl}_2$ préparé par MUENNINGHOFF et coll. (44) par action de Cl_2O sur une solution de TaCl_5 dans POCl_3 .

L'étude cryométrique de $\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$ n'a pas pu être faite en raison de sa trop faible solubilité. Plusieurs bandes apparaissent à 1265, 1210, 1170 et 1100 cm^{-1} dans le spectre d'absorption infrarouge. Elles sont situées dans le domaine des vibrations de liaisons (P O). Des études montrent que les composés qui renferment POCl_3 coordonné présentent deux bandes d'absorption situées vers 1250 et 1200 cm^{-1} . Ceux qui ne renferment que le coordonné PO_2Cl_2 possèdent également deux bandes d'absorption, mais situées vers 1190 et 1070 cm^{-1} (tableau n° 4). Le composé étudié renferme donc plusieurs types de liaisons (P O). Le massif observé vers 865 cm^{-1} est caractéristique de chaînes Ta-O-Ta. La bande forte à 625 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations des liaisons P-Cl et celle à 335 cm^{-1} aux vibrations des liaisons Ta-Cl. Nous ne pouvons pas préciser la structure de ce composé qui est probablement un polymère assez complexe formé de chaînes Ta-O-Ta, liées entre elles par des groupements PO_2Cl_2 et renfermant POCl_3 coordonné. Il est remarquable que ce composé se forme aussi bien à partir de TaCl_4RCOO que de $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$.

Composé	Etude spectrale infrarouge		Références
	Nombre d'ondes cm^{-1}		
$\text{TaCl}_5, \text{POCl}_3$	1262	1178	Nos résultats
$\text{TiCl}_4, 2 \text{POCl}_3$	1250	1200	45, 49
$\text{MoOCl}_3, \text{POCl}_3$	1250	1209	46
$\text{TaOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$		1200 1080	44
$\text{Ti}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_3$		1185 1080	47
$\text{Fe}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_3$		1205 1082	48
$\text{SbCl}_4(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$		1165 1058	50
$[\text{SnCl}_3 \text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3]_2$	1233	1181 1065	51, 52
$[\text{TiCl}_3 \text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3]_2$	1245	1195 1080	3, 8, 52
$[\text{TiOCl} \text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3]_n$	1260	1170 1080	4
$[\text{MoO}_2 \text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3]_n$	1268	1178 1080	46

Tableau n° 4 : Vibration des liaisons phosphore-oxygène dans divers composés

III - DISCUSSION ET CONCLUSION

L'action des acides organiques RCOOH sur TaCl_5 dans le benzène conduit suivant les proportions des réactifs :

1) à des composés de formule $\text{TaCl}_4 \text{RCOO}$ (I)

2) à des composés de formule $\text{TaOCl}_2 \text{RCOO}$ (II)

Si la réaction de formation des composés (I) est valable pour tous les acides organiques que nous avons utilisés, celle conduisant aux composés (II) est moins générale.

En effet, dans le cas des acides $\text{Pr}^i \text{COOH}$ et $\text{CF}_3 \text{COOH}$ nous n'avons pas pu obtenir le composé (II) correspondant et dans le cas de l'acide pi-valique nous avons isolé un composé intermédiaire $\text{TaCl}_3 (\text{Bu}^t \text{COO})_2$ qui par décomposition thermique conduit à $\text{TaOCl}_2 \text{Bu}^t \text{COO}$.

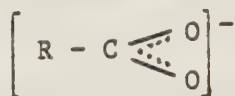
Les divers résultats nous permettent de détailler le processus général de l'action des acides organiques sur TaCl_5 .

Lorsque le pentachlorure de tantale est ajouté au benzène, une partie se dissout et le liquide est jaune pâle par formation d'un complexe de transfert de charge. Une partie de TaCl_5 n'est probablement plus sous la forme dimère. Au moment où l'acide est ajouté, il y a décoloration et tout TaCl_5 passe en solution. Le dégagement de chlorure d'hydrogène dure pratiquement une heure. L'élimination de ce gaz est facilitée par un passage d'azote sec à travers la solution qui se colore alors en jaune. Ces observations confirment ce qui est admis (14), à savoir qu'il y a complexation de la molécule d'acide organique probablement en même temps qu'il y a rupture des ponts chlore, avant élimination du chlorure d'hydrogène.

Si au départ, le mélange renferme une mole d'acide pour une mole de TaCl_5 , après réaction le composé moléculaire $\text{TaCl}_4 \text{RCOO}$ reste en solution dans le benzène où il se dimérise dès sa formation. Une faible partie pourtant se trouve sous la forme monomère. Il y a formation d'un complexe jaune avec le benzène. Dans le cas où $\text{R} = \text{Bu}^t$, il n'y a pratiquement pas de monomère en solution (voir les résultats cryométriques page 31). Les solides récupérés après élimination du benzène sont blancs.

Si une deuxième molécule d'acide est présente dans le milieu, elle peut être complexée par le composé $(\text{TaCl}_4 \text{RCOO})_2$ en même temps qu'il y a rupture des ponts chlore. Le chlorure d'hydrogène est ensuite éliminé. L'espèce intermédiaire $\text{TaCl}_3 (\text{RCOO})_2$ n'est isolée que pour $\text{R} = \text{Bu}^t$. L'élimination de RCOCl entraîne la formation de chaînes Ta-O-Ta .

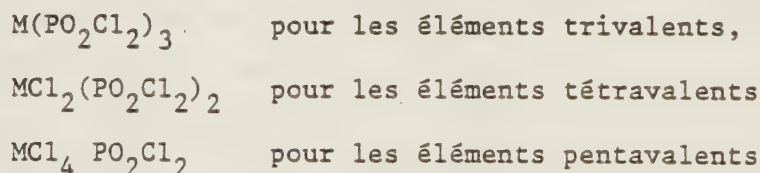
L'action de POCl_3 sur les composés $\text{TaCl}_4 \text{RCOO}$ conduit au composé $\text{TaCl}_6 \text{O}_2\text{P}$, dont la structure probablement polymère n'a pas pu être définie. Il faut retenir qu'au cours de cette réaction il y a élimination de RCOCl . La même réaction est observée dans le cas des composés $\text{TiCl}_3 \text{RCOO}$ et $\text{TiCl}_2 (\text{RCOO})_2$ qui, par action de POCl_3 , conduisent à l'élimination de RCOCl et au remplacement des coordinats



par des coordinats $\left[\text{Cl}_2 \text{P} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \right]^-$ (3, 5).

Le composé formé à partir de $\text{TaCl}_4 \text{RCOO}$ devrait être $\text{TaCl}_4 \text{PO}_2\text{Cl}_2$. Si l'analyse chimique est en accord avec cette formule, l'étude infrarouge révèle l'existence de chaînes Ta-O-Ta qui infirme cette structure. Certains groupements PO_2Cl_2 disparaissent au profit de la formation de POCl_3 coordonné et de chaînes Ta-O-Ta. Le mécanisme réactionnel qui peut être retenu est exposé en détail au chapitre V, 1ère partie.

WEIDLEIN (48), DEHNICKE et coll. (47, 50, 53) dissolvent des chlorures d'éléments tri, tétra ou pentavalents dans l'oxytrichlorure de phosphore. Il y a formation de complexes hexacoordinés par fixation de 3, 2 ou 1 molécules de POCl_3 . L'oxyde de chlore (I) dans ces solutions attaque POCl_3 coordonné pour former le groupement PO_2Cl_2 . La réaction s'arrête d'elle-même lorsqu'il n'y a plus de POCl_3 coordonné. C'est ainsi que sont préparés les composés du type



mais ceci n'est vérifié que s'il n'y a pas de réarrangement. Ainsi à partir de TiCl_4 le composé obtenu est $\text{TiO}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$ au lieu de $\text{TiCl}_2(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$. Nous avons montré (4) que ce dernier composé doit être formulé $(\text{TiOCl} \text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3)$. Il possède donc des molécules de POCl_3 complexées attaquables par Cl_2O pour conduire au composé $\text{TiO}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$.

Le fait qu'avec TaCl_5 le composé $\text{TaOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$ puisse être obtenu (44) signifie que le composé qui correspond à la formule $\text{TaCl}_4\text{PO}_2\text{Cl}_2$ renferme des molécules de POCl_3 coordonnées. Ceci est en accord avec nos résultats infrarouges.

La chloruration du tantale intervenant lors de l'action de POCl_3 sur $\text{TaOCl}_2 \text{RCOO}$ conduisant au composé $\text{TaCl}_6 \text{O}_2\text{P}$ est sûrement due à RCOCl qui apparaît dans le milieu, car MUNNINGHOFF et coll. (44) n'observent pas ce résultat par action de Cl_2O sur TaCl_5 dissous dans POCl_3 .

Ce phénomène est à rapprocher de ce que nous décrivons dans les chapitres II et III.

Dans le cas des chloroalcoxo-complexes du tantale, signalés dans la littérature il n'apparaît pas toujours des chaînes Ta-O-Ta. Ainsi les composés Ta(OR)_5 sont bien connus, alors que les composés $\text{TaCl}_3(\text{RCOO})_2$ sont déjà très peu stables. Cette différence est peut être due au pouvoir chélatant des alcanates et à la formation du cation acylium en solution.

S'il est possible d'échanger des groupements OR par action de composés hydroxylés sur Ta(OR)_5 il est possible d'échanger les groupements alcanates par des groupements dichlorodioxophosphate, ce qui dans les deux cas révèle une certaine labilité des coordinats. Si le premier cas, implique la coupure des liaisons Ta-O (15), il est probable que ce soit la coupure O-C conduisant au cation acylium qui est en cause lors de la substitution des groupements alcanates.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

1) Les tétrachloroalcanoates de tantale $TaCl_4RCOO$

a) Préparation

L'action d'une mole d'acide organique $RCOOH$ pour une mole de pentachlorure de tantale ($1\text{ g} - 2,8 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 50 cm^3 de benzène provoque le départ de chlorure d'hydrogène. Après dissolution totale de $TaCl_5$ le liquide est évaporé sous pression réduite. Des cristaux se déposent peu à peu. Seuls les composés pour lesquels $R = H, Me, Et, Pr, Pr^i, Bu^t$ et CF_3 ont été préparés.

b) Analyses

Les méthodes mises en oeuvre pour doser les éléments Ta, Cl et les groupements $RCOO$ sont décrites page 5. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau n° 5 :

R		Cl		RCOO		Ta
		% en masse		% en masse		% en masse
H	tr.	38,09		11,8		50,0
	cal.	38,55		12,24		49,19
Me	tr.	36,12		14,90		46,11
	cal.	37,13		15,46		47,39
Et	tr.	35,05		18,05		44,30
	cal.	35,82		18,46		45,71
Pr	tr.	33,59		20,20		non dosé
	cal.	34,60		21,25		
Pr^i	tr.	33,78		21,69		45,66
	cal.	34,60		21,25		44,15
Bu^t	tr.	33,06		23,72		43,16
	cal.	33,45		23,86		42,68
CF_3	tr.	34,52		23,87		non dosé
	cal.	32,54		25,94		

tr. : trouvé

cal. : calculé

Tableau n° 5 : Analyses chimiques des composés $TaCl_4RCOO$

c) Propriétés physiques

Les tétrachloroalcanoates de tantale sont des solides blancs cristallisés, très hygroscopiques. Ils sont solubles dans le benzène et assez solubles dans l'éther de pétrole. Ils se décomposent par chauffage à l'exception de $\text{TaCl}_4 \text{CF}_3\text{COO}$ qui fond à 93°C et qui est purifié par sublimation.

d) Spectres d'absorption infrarouge (tableau n° 6, page suivante).

e) Spectre RAMAN

Le spectre RAMAN du composé $\text{TaCl}_4 \text{Bu}^t\text{COO}$ solide est enregistré à partir d'un appareil RAMANOR - HG 2 S. L'excitation est produite par un laser à argon ionisé ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). La puissance est de 200 mW sur l'échantillon. La résolution est de 2 cm^{-1} .

Les principales bandes observées sont présentées dans le tableau n° 7.

a)		:	b)	
Nombre d'ondes:	Intensité	:	Nombre d'ondes :	Intensité
cm^{-1}		:	cm^{-1}	
435	f large	:	418	TF
392	TF	:	390	f
		:	381	f
363	tf	:	363	m
	épaulement	:		
357	tf	:	274	tf
343	tf large	:	241	ttf
		:	197	m
188	f large	:	171	F
166	F	:	163	épaulement
		:		
141	m	:	136	m
118	m	:	126	m
		:		

Tableau n° 7 : Principales bandes RAMAN

a) de $\text{TaCl}_4 \text{Bu}^t\text{COO}$

b) de $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ (43)

Etude cryométrique

La description de l'appareillage et la définition des paramètres

H		Me		Et		Pr	
Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
2920	tf	2925	tf	2990	tf	2960	f
		2860	tf			2923	f
						2870	f
		1630	f	1625	tf large	1622	f très large
1555	TF large	1560	très large	1525	TF large	1525	F large
			TF	1455	f		
1399	mF	1425	très large	1425	TF large	1390	F large
			TF	1378	mf		
1358	mF	1348	f				
1349		1320	tf	1284	m	1295	m
		1305	tf	1185	f		
		1185	tf				
1020	tf large	1032	F	1084	m		
				1020	m		
		983	f			950	f
				910	f	892	f
						860	f
810	f			800	f	790	m
		680	tf	687	F large	672	m
677	f	657	mF			607	f
		600	f	550	tf	560	f
		530	m	530	m	529	m
424	f	395	f	400	f	415	f
350	tf large	350	TF large	352	TF	365	TF
						345	m

Pr ⁱ		Bu ^t		CF ₃	
Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
2980	f	2985	tf		
2920	f	2940	tf		
2860					
1610	f large	1600	tf large	1650	TF large
		1515	F large	1600	f
1545	F très large	1485	F	1563	f
1425	F très large	1430	F très large	1484	m
1362	f	1383	tf		
1357	f	1367	f		
1300	m large			1251	F
1275	f			1195	F
1167	f	1230	m large	1180	TF
1100	F				
1030	f				
965	f	1035	f		
946	f				
937	f	945	tf	1024	f large
		913	tf		
852	f			868	f
760	f	772	f	782	m
675	F large			727	mF
		620	F	630	f
		579	mf	526	m
535	F			491	m
				426	m
410	f	405	mf	400	F
390		360	TF	395	f
350	TF large	340	m	380	f
		300	f	364	f
		280	tf	260	m

Tableau n° 6 : Principales bandes d'absorption infrarouge de TaCl₅RCOO

figurent page 6 . Les résultats cryométriques concernant les solutions benzéniques du naphthalène sont présentées dans le tableau n° 8 :

($m_o \cdot 10^2$	:	ΔL	:	Q	)
(	:	en mm	:		)
(	:		:		)
(0,589	:	24	:	4075	)
(	:		:		)
(0,999	:	41	:	4104	)
(	:		:		)
(2,412	:	97	:	4022	)
(	:		:		)
(4,837	:	198	:	4093	)
(	:		:		)
(8,247	:	342	:	4146	)
(	:		:		)
(9,824	:	401	:	4082	)
(	:		:		)

Tableau n° 8 : Résultats cryométriques de solutions benzéniques de naphthalène

Les résultats concernant $TaCl_4 \cdot MeCOO$, $TaCl_4 \cdot CF_3COO$ et $TaCl_4 \cdot Bu^t COO$ sont présentés respectivement dans les tableaux n° 9, 10, 11.

($m_o \cdot 10^2$	:	ΔL	:	Q	)
(	:	en mm	:		)
(	:		:		)
(1,339	:	32	:	2390	)
(	:		:		)
(2,92	:	69,5	:	2380	)
(	:		:		)
(5,84	:	131	:	2243	)
(	:		:		)
(8,69	:	195	:	2244	)
(	:		:		)

Tableau n° 9 : Résultats cryométriques de solutions benzéniques de $TaCl_4 \cdot MeCOO$

$m_o \cdot 10^2$	ΔL en mm	Q
0,660	16	2425
1,643	37	2252
1,99	48,5	2434
2,45	62,5	2351
3,287	77,5	2358
6,575	150	2281
13,15	290	2205

Tableau n° 10 : Résultats cryométriques de solutions benzéniques
de $TaCl_4 \cdot CF_3COO$

$m_o \cdot 10^2$	ΔL en mm	Q
0,734	15	2040
1,532	31,5	2055
3,065	63	2055
6,13	130,5	2129
12,26	253	2063

Tableau n° 11 : Résultats cryométriques de solutions benzéniques
de $TaCl_4 \cdot Bu^t COO$

2) Les oxodichloroalcanoates de tantale $TaOCl_2RCOO$

a) Préparation

L'action de deux moles d'acide organique $RCOOH$ pour une mole de pentachlorure de tantale ($1 \text{ g} - 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$) en présence de 50 cm^3 de benzène, provoque le départ de chlorure d'hydrogène et la formation d'une solution. Dès que le chlorure d'hydrogène ne se dégage plus, le liquide est évaporé sous pression réduite et condensé par refroidissement dans un mélange à -78°C . Le spectre infrarouge du condensat révèle la présence du chlorure

d'acide, RCOCl correspondant à l'acide de départ (sauf dans le cas de l'acide formique bien entendu). Le milieu réactionnel devient d'abord visqueux puis un solide est recueilli. Les composés $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$ pour lesquels $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ ont été préparés.

b) Analyses : Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 12

R		Cl % en masse	RCOO % en masse	Ta % en masse
H	tr.	25,46	13,80	52,67
	cal.	22,66	14,39	57,83
Me	tr.	22,27	19,50	47,59
	calc.	21,69	18,06	55,36
Et	tr.	19,44	21,39	49,02
	calc.	20,79	21,44	53,07
Pr	tr.	20,72	25,79	48,83
	calc.	19,98	24,54	50,98

tr : trouvé

calc : calculé pour $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$

Tableau n° 12 : Analyses chimiques des composés $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$

REMARQUE : Les écarts importants constatés dans le cas du tantale sont probablement dus à une mauvaise précipitation.

c) Propriétés physiques

Les composés $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$ sont des solides blancs très peu solubles dans le benzène, pourtant ils ne précipitent pas lors de la préparation, même en présence d'éther de pétrole. Ils sont très hygroscopiques et ils se décomposent avant la fusion.

d) Spectres d'absorption infrarouge (tableau n° 13)

e) Etude cryométrique

Les composés $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$ sont peu solubles dans le benzène à l'exception de TaOCl_2 Et COO . Il est nécessaire de chauffer pour dissoudre le solide. L'appareillage utilisé est décrit page 6 . Les résultats figurent dans le tableau n° 14 :

(	:	:	:
($m_o \cdot 10^2$	:	ΔL	Q
(	:	en mm	)
(	:	:	:
(1,29	:	10,5	814
(	:	:	:
(2,58	:	20,5	795
(	:	:	:
(5,16	:	36,5	707
(	:	:	:
(	:	:	:

Tableau n° 14 : Résultats cryométriques des solutions benzéniques de $\text{TaOCl}_2\text{EtCOO}$

3) Le trichloro bis(pivalato) tantale : $\text{TaCl}_3 (\text{Bu}^t\text{COO})_2$

a) Préparation

C'est le même mode opératoire que pour les oxodichloro-alcanoates décrits ci-dessus. Lorsque $R = \text{Bu}^t$ il n'y a pas élimination de RCOCl au cours de la réaction mais seulement départ de chlorure d'hydrogène. Par évaporation du liquide sous pression réduite, il se dépose des cristaux blancs.

b) Analyses

	Cl	RCOO	Ta
% Calculé	21,67	41,23	36,96
% Trouvé	21,49	41,75	37,85

Résultat des analyses du composé $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$

c) Propriétés physiques

C'est un solide blanc cristallisé soluble dans le benzène, l'éther de pétrole ou le tétrachlorure de carbone. Il fond en se décomposant à 113°C .

En tube scellé sous vide, les cristaux se décomposent lentement à température ordinaire, pour donner une masse visqueuse.

d) Spectre d'absorption infrarouge (tableau n° 15)

A		:	B	
Nombre d'ondes	Intensité	:	Nombre d'ondes	Intensité
cm ⁻¹		:	cm ⁻¹	
2980	f	:	2995	m large
2935	tf	:	2945	m
2875	tf	:	1515	tf
1625	tf large	:	1467	tf
1500	F	:	1240	tf large
1450	m	:	934	tf
1430	m	:	830	f
1388	f	:	755	f très large
1370	f	:	524	tf
1224	F	:	450	f
1025	F	:	390	TF
940	tf	:	365	f
929	f	:	312	tf large
918	F	:	250	tf
820	m	:		
792	f	:		
633	F	:		
440	F	:		
410	m	:		
350	TF	:		
281	m	:		

Tableau n° 15 : A - Principales bandes d'absorption infrarouge de TaCl₃ (Bu^tCOO)₂

B - Principales bandes RAMAN de TaCl₃ (Bu^tCOO)₂

e) Spectre RAMAN

Le spectre RAMAN est enregistré à partir de $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$ solide dans les mêmes conditions que $\text{TaCl}_4 \cdot \text{Bu}^t\text{COO}$. Les principales bandes observées sont données dans le tableau n° 15.

f) Etude cryométrique

L'étude est effectuée sur le composé $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$ en solution dans le benzène. L'appareillage utilisé est celui décrit page 6. Les résultats sont donnés dans le tableau n° 16.

$m_o \cdot 10^2$	ΔL en mm	Q
0,583	24	4117
1,166	47,5	4073
1,748	72	4118
2,332	96	4116
3,495	139	3977
6,99	291	4163

Tableau n° 16 : Résultats cryométriques des solutions benzéniques de $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$

g) Etude R.M.N.

Le spectre R.M.N enregistré à 60 M Hz dans le benzène deutérié ne présente qu'un pic à 1,42 p.p.m par rapport au T.M.S.

h) Etude de la décomposition de $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$

α) Observations générales

Nous avons déjà signalé que le solide se décompose lentement à température ambiante, même en tube scellé. D'autre part, si lors de la préparation le liquide n'est éliminé qu'après deux jours, le solide obtenu n'est plus cristallisé. Son spectre infrarouge est différent de celui de $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$; en particulier il apparaît un massif important centré sur 640 cm^{-1} .

β) Etude de la décomposition thermique

Mode opératoire

2 g de $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$ sont placés pendant 3 jours à 110°C environ dans l'appareil représenté figure 2 .

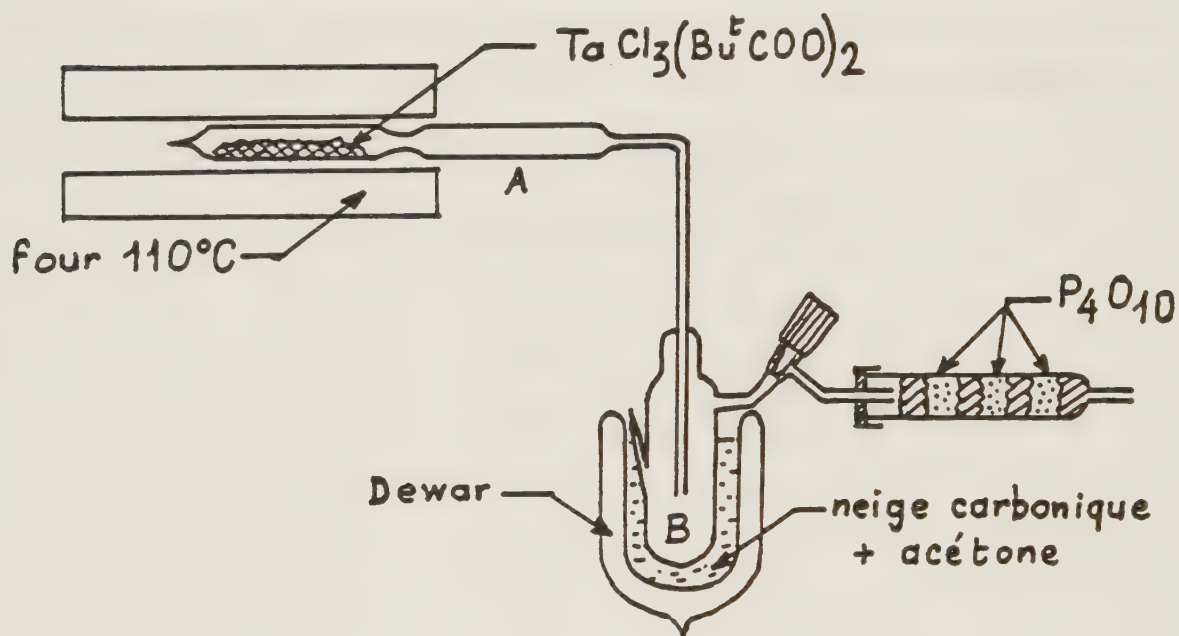


Figure 2 - Appareillage pour l'étude de la décomposition thermique de $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$

La partie A est destinée à recevoir la partie sublimable si elle existe. En B est recueilli le liquide susceptible de se former. La pression à l'intérieur de l'appareil est abaissée à environ 1 mm de mercure avant la mise en température.

Résultats

1) Le liquide formé est constitué par du chlorure de pivaloyle, Bu^tCOCl , identifié grâce à son spectre infrarouge d'une part ainsi qu'aux dosages de l'élément chlore et des groupements RCOO d'autre part.

2) Il n'apparaît pas de solide sublimé.

3) Le résidu solide est constitué par une sorte de mousse dont l'analyse chimique donne les résultats figurants dans le tableau n° 17 . Les principales bandes d'absorption infrarouge sont présentées dans le tableau n° 18 .

	Cl	Bu ^t COO	Ta
	% en masse	% en masse	% en masse
produit	18,9	27,1	51,4
Calculé pour TaOCl ₂ Bu ^t COO	19,22	27,41	49,04

Tableau n° 17 : Analyse du solide récupéré lors de la décomposition thermique de TaCl₃(Bu^tCOO)₂

Nombre d'ondes en cm ⁻¹	Intensité
2950	f
2910	tf
2850	tf
1620	m
1520	F
1460	F
1420	F
1370	f
1350	m
1218	F
1020	f
950	
à	
500	
435	f

Tableau n° 18 : Principales bandes d'absorption du solide récupéré lors de la décomposition thermique de TaCl₃(Bu^tCOO)₂

- 4) Le composé $\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$: Obtention par action de POCl_3 en excès sur les composés $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$ et TaCl_4RCOO

a) Préparation

Environ 1 g de TaCl_4RCOO ou de $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$ est placé en présence de 30 cm³ de POCl_3 . L'ensemble est porté à 70°C pour provoquer la dissolution du solide. La formation du chlorure d'acide RCOCl dans le milieu réactionnel est mise en évidence par l'étude du spectre infrarouge de la solution (par exemple apparition de la bande à 1805 cm⁻¹ dans le cas où R = Me, caractéristique de ν_{CO} dans les chlorures d'acides).

Après deux ou trois heures, le liquide en excès est évaporé sous pression réduite. La solution devient d'abord visqueuse, puis se solidifie.

b) Analyses

L'élément chlore est dosé par potentiométrie à l'aide de nitrate d'argent. Le dosage de l'élément phosphore est effectué par le service de Microanalyse du C.N.R.S.

Résultats

(	:	Cl	:	P	)
(	:	% en masse	:	% en masse	)
(	:		:		)
(	Produit	46,42	:	5,7	)
(	:		:		)
(	Calculé pour	46,58	:	6,78	)
(	$\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$		:		)
(	:		:		)
(	:		:		)
(	:		:		)

c) Propriétés physiques

Le composé $\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$ n'a pu être cristallisé. C'est un solide très hygroscopique et insoluble dans les solvants usuels. Il se dissout dans POCl_3 .

d) Spectre d'absorption infrarouge

Dans le tableau n° 19 figurent :

- a) Les bandes d'absorption de $\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$

b) Les bandes d'absorption de $\text{TaOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$ (44) à titre de comparaison.

a		:	b	
Nombre d'ondes	Intensité	:	Nombre d'ondes	Intensité
cm^{-1}		:	cm^{-1}	
1265	f	:		
1210	F large	:	1200	TF
1170	m	:	1080	TF
1100	m	:		
865	TF massif très large	:	920	épaulement
		:	845	F
625	F	:	625	F
		:	600	F
480	f	:	480	épaulement
		:	400	épaulement
335	TF large	:	350	F
		:		
		:		
		:		

Tableau n° 19 : Principales bandes d'absorption

a) de $\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$

b) de $\text{TaOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$ (44)

CHAPITRE II

ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LE CHLORURE DE NIOBIUM (V)
ET REACTIVITE DES COMPOSES OBTENUS EN PRESENCE DE POCl_3

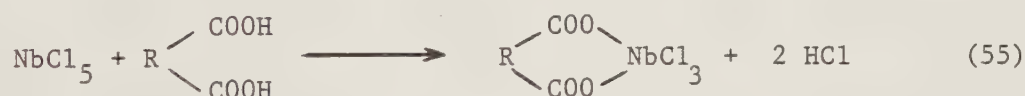
I - INTRODUCTION

Les composés hydroxylés réagissent avec le pentachlorure de niobium de la même façon qu'avec le pentachlorure de tantale (15). Il y a toujours dégagement de chlorure d'hydrogène et souvent formation de chaînes Nb-O-Nb.

FUNK et NIEDERLÄNDER (22) ont déjà signalé que l'acide acétique réagit avec le chlorure de niobium (V) pour donner un dégagement de chlorure d'hydrogène et former une masse sirupeuse non identifiée.

En 1959, FUNK et collaborateurs (20) isolent le composé $\text{Nb}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_5$ par fusion d'un mélange d'acide salicylique et de pentachlorure de niobium. Conduite dans l'éther, cette réaction aboutit au composé $\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$. D'autres composés du niobium renfermant des groupements alcanates peuvent être préparés par d'autres voies. OL'DEKOP et coll. (54) font réagir les acides RCOOH ($\text{R}' = \text{Me}, \text{CBr}_3, \text{CCl}_3, \text{CF}_3$) sur des dithiényl bis(η^5 -cyclopentadiényl) niobium $\text{Cp}_2\text{Nb}(\sigma\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_2$ et préparent ainsi les composés $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{RCOO})_2$ et $\text{Cp}_2\text{NbCl}(\text{RCOO})$. PASINSKII et coll. (33,34) par action de l'acide pivalique sur $\text{Cp}_2\text{Nb BH}_4$ obtiennent suivant les conditions $\text{Cp}_2\text{Nb Bu}^t\text{COO}$, $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{Bu}^t\text{COO})_2$, $\text{Nb}(\text{Bu}^t\text{COO})_4$ et $[\text{Nb}(\text{Bu}^t\text{COO})_5]_n$.

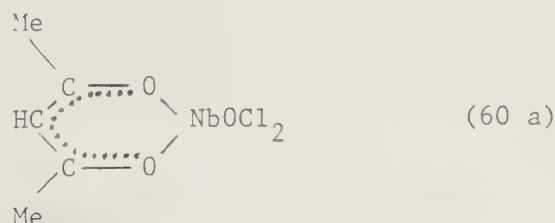
Dans le benzène à reflux, NbCl_5 réagit avec la quantité équimoléculaire d'acide dicarboxylique selon la réaction :



Des dérivés du niobium et des acides organiques (oxalique, tartrique, citrique, formique et saccharique) sont utilisables comme pigments (56). Le composé $\text{NbO}_2(\text{MeCOO})$ sert à la préparation d'un mélange photochromique (57). alors que $\text{NbOCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ entre dans la composition d'un catalyseur servant à effectuer l'hydrosilylation des azométhines aromatiques (58). Signalons les composés de type $\text{Nb}(\text{L})(\text{O})(\text{MeCOO})$ ($\text{L} = \text{porphyrine}$)

préparés par FOURNARI et coll. (59 a) par recristallisation de niobioporphyrines dans l'acide acétique, ainsi que le composé $\text{Nb}(\text{L})(\text{O})(\text{MeCOO}), \text{MeCOOH}$ ($\text{L} = \text{porphyrine}$) dont la structure est établie par FOURNARI (59 b).

L'acétylacétone, dont l'action sur l'oxychlorure de niobium (V) est à rapprocher de celle des acides organiques, conduit au composé :



D'autre part, la comparaison des résultats de notre étude concernant l'action des acides organiques sur le chlorure de niobium (V) avec ceux relatifs à l'action des alcools et des phénols est intéressante. Les produits de la réaction dépendent de la nature du réactif et des conditions expérimentales (tableau n° 20).

Réactif	Solvant	Température	Produit	Références
phénol	CS ₂	≈ 40°C	NbCl(OC ₆ H ₅) ₄	22
naphtol	CS ₂	≈ 40°C	NbCl ₂ (OC ₁₀ H ₇) ₃	22
anthranol	CS ₂	≈ 40°C	NbCl ₃ (OC ₁₄ H ₉) ₂	22
phénol		fusion	Nb(OC ₆ H ₅) ₅	21
naphtol	CCl ₄	77°C	Nb(OC ₁₀ H ₇) ₅	21
éthanol	éthanol	20°C	NbCl ₂ (OEt) ₃	23 - 24
alcool + NH ₃ gaz	alcool	20°C	Nb(OR) ₅	23 - 24
alcool + acétylacétone	alcool	20°C	NbCl ₂ Acac(OR) ₂	25 - 26
alcool + acétylacétone (+ LiOMe)		20°C	NbCl Acac(OMe) ₃ Nb Acac(OMe) ₄	27

Tableau n° 20 : Exemple de composés obtenus par action des phénols et des alcools sur le chlorure de niobium (V)

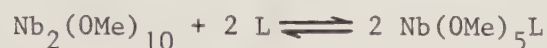
Des alcoxocomplexes répondant à la formule NbOCl₂ (OR) (bipyridine) sont préparés à partir de NbOCl₃. Ils ne sont pas constitués de chaînes Nb-O-Nb, mais ils possèdent un oxygène terminal (60 b).

Les composés Ta(OR)₅ dérivés des alcools tertiaires sont facilement obtenus, soit par échange des groupements alcoxy, soit par passage d'ammoniac dans la solution alcoolique, en revanche, les dérivés alcoxy du niobium préparés dans ces conditions renferment des liaisons Nb = O (61). Une des voies d'accès aux dérivés Nb(OR)₅ à chaîne ramifiée est représentée par le schéma ci-dessous :



L'acétate d'éthyle est éliminé par chauffage et l'équilibre se déplace vers la droite (28 a).

La structure du composé $\text{Nb}_2(\text{OMe})_{10}$ déterminée par PINKERTON et coll. (62 a) révèle la présence de deux groupements méthoxy pontants avec un environnement octaédrique autour de chaque atome de niobium ; les distances Nb-O axiales **et** équatoriales sont pratiquement identiques. La forme dimère subsiste également dans la phase vapeur (62 b). L'étude par RMN des équilibres :



révèle que les échanges entre les coordinats libres et les coordinats retenus dans la première sphère de solvation sont beaucoup plus rapides que les échanges entre les coordinats libres et les coordinats liés (62 c).

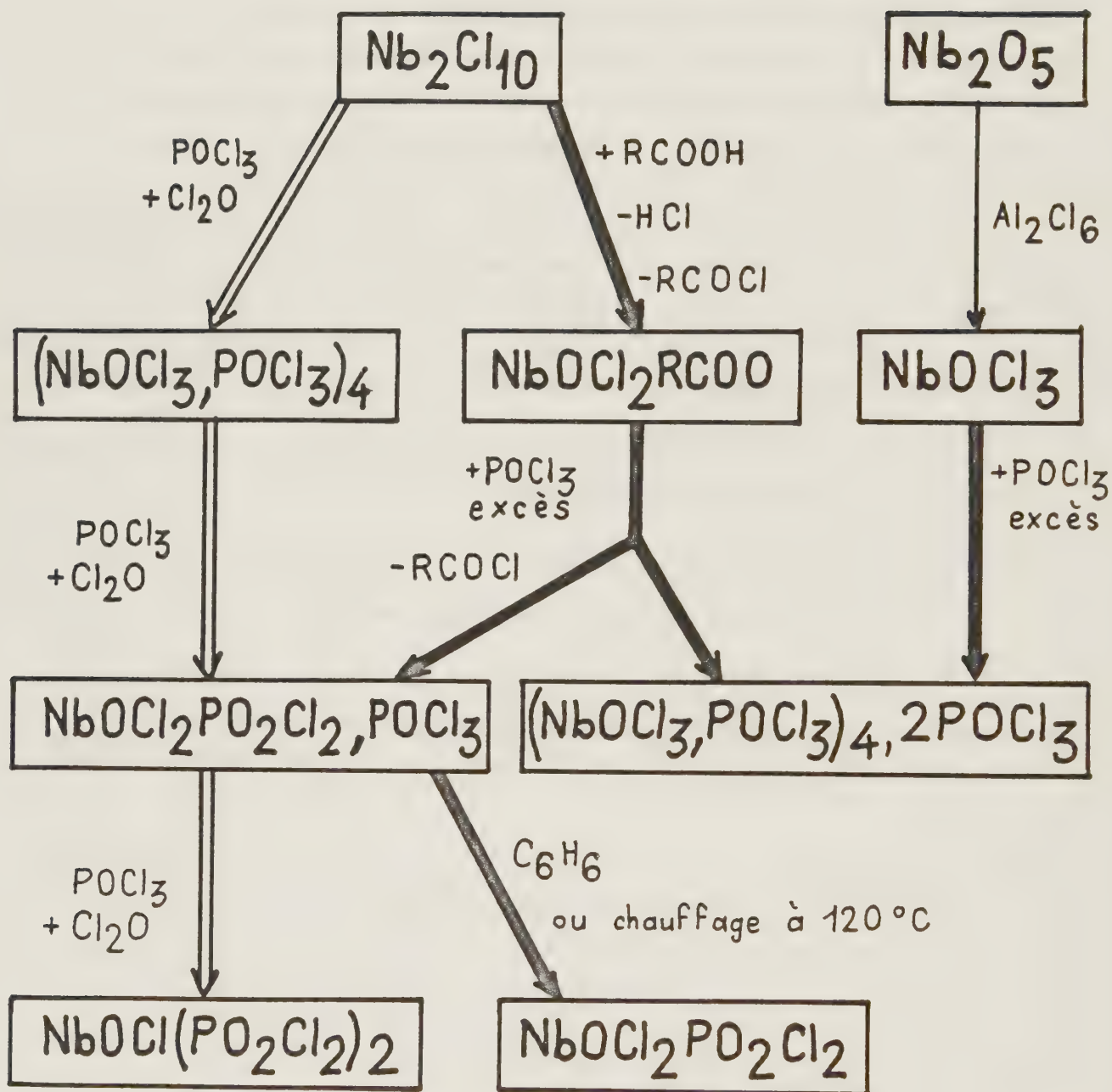
Les alcoxo-complexes du niobium, sont plus stables que ceux du tantale. Ils présentent les mêmes caractéristiques à savoir :

1) Les études ébullioscopiques effectuées dans le benzène montrent que les alcoxo-complexes sont sous forme :

- a) dimère si la chaîne hydrocarbonée est linéaire,
- b) monomère si cette chaîne est ramifiée.

2) Mis en présence d'un composé hydroxylé, ils échangent des groupements alcoxy contre d'autres groupements alcoxy, β -dicétonate, glycolate (28), suite à la rupture des liaisons métal-oxygène (63).

II - RESULTATS



MUENNINGHOFF et coll. (44)



Nos résultats



FAIRBROTHER et coll. (64)

1) Les composés $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$

L'action des acides organiques RCOOH sur le chlorure de niobium (V) conduit à une seule famille de composés de formule $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$.

Les spectres d'absorption infrarouge de ces substances peuvent être classés en deux groupes (figure 3 a et b).

a) Les spectres de composés pour lesquels $\text{R} = \text{Me}$, Et et CH_2F présentent un massif très large allant de 500 à 950 cm^{-1} centré sur 750 cm^{-1} environ. Cette absorption correspond vraisemblablement aux vibrations des chaînes Nb-O-Nb . De plus, tous ces spectres présentent une bande d'absorption située vers 1650 cm^{-1} , attribuable à des vibrations ν_{as} de groupements COO , ainsi qu'un massif centré sur 1450 cm^{-1} , attribuable à des vibrations ν_{as} et ν_{s} de groupements COO .

b) Les spectres des composés pour lesquels $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, Pr^i et Bu^t présentent une bande large vers 770 cm^{-1} attribuable aux vibrations des chaînes Nb-O-Nb . Une bande fine intense située entre 900 et 950 cm^{-1} peut être attribuée soit à des vibrations du coordinaat RCOO , soit à des vibrations de liaisons Nb=O .

Les bandes d'absorption correspondant aux vibrations ν_{s} et ν_{as} des groupements RCOO sont mieux résolues que pour les composés a et elles sont situées en-dessous de 1600 cm^{-1} . Cette différence dans les spectres, se manifeste également au niveau de l'aspect physique. Les composés de type a sont amorphes aux rayons X, tandis que les composés de type b sont assez bien cristallisés.

L'étude cryométrique effectuée sur $\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$ conduit à une valeur de la constante cryométrique Q environ quatre fois plus faible que celle du naphthalène. Le composé est donc bien un polymère comme le laisse prévoir l'existence de chaînes Nb-O-Nb caractérisées en infrarouge.

2) Le composé $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3

Si les dosages des éléments niobium et phosphore sont donnés avec réserve, par contre le dosage de l'élément chlore ne présente pas de difficulté et le pourcentage en masse de cet élément est en accord avec la formule proposée. Le spectre d'absorption infrarouge présente une bande intense vers 360 cm^{-1} attribuable aux vibrations des liaisons Nb-Cl et une vers 970 cm^{-1} située dans le domaine des vibrations des liaisons Nb=O . Cette bande apparaît à 997 cm^{-1} dans NbOCl_3 gaz monomère (65) à 934 cm^{-1} dans

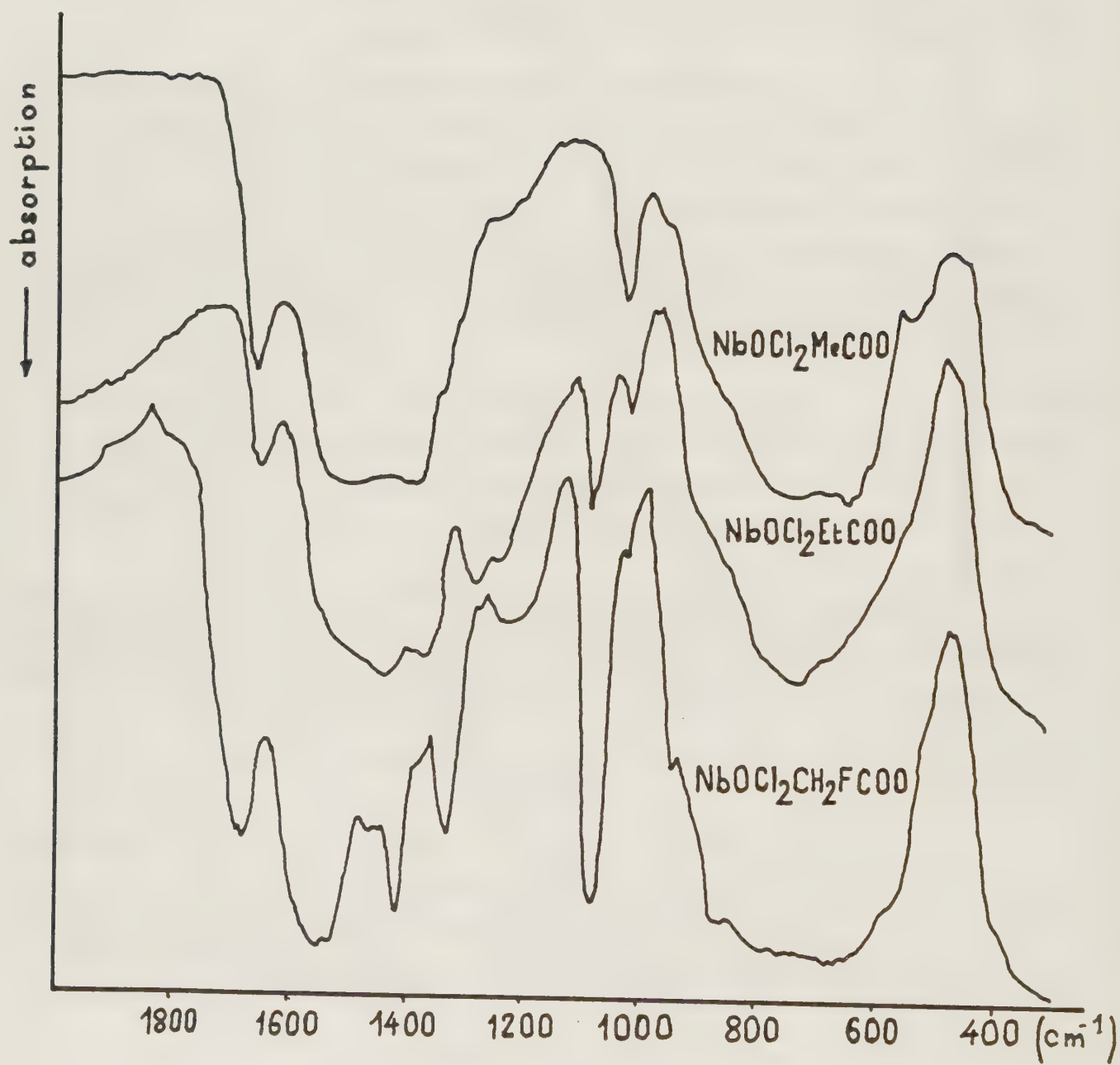


Figure 3 a - Spectres d'absorption infrarouge de composés
 $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$

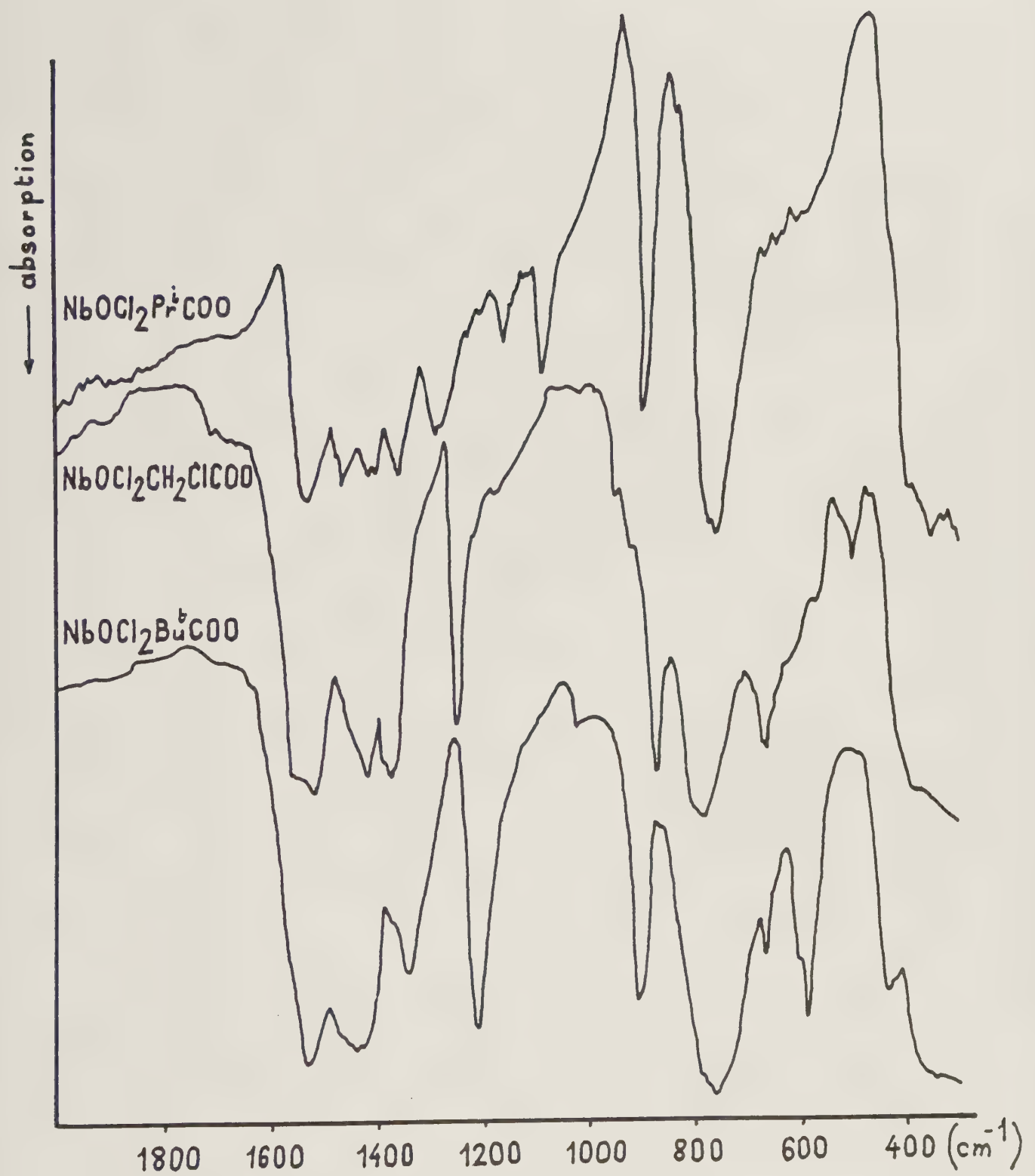
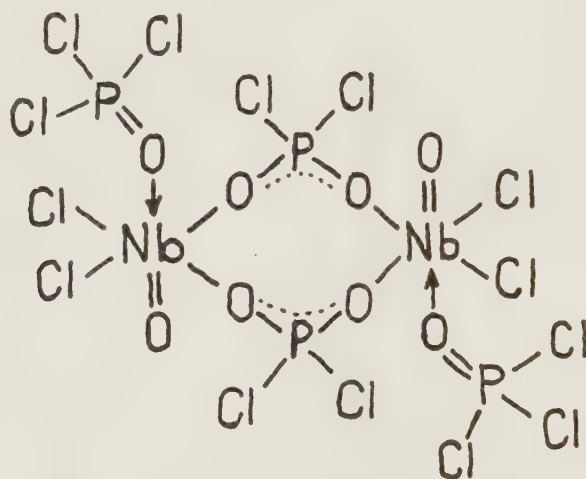


Figure 3 b - Spectres d'absorption infrarouge de composés
 $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$

NbOCl_3 bipyridine (62) entre 938 et 950 cm^{-1} dans NbOCl_3 , 2 DMSO (66) et vers 915 cm^{-1} dans $\text{NbOCl}_2(\text{OR})$ bipyridine (62). Les bandes d'absorption situées vers 1088, 1206 et 1258 cm^{-1} révèlent la présence de groupements PO_2Cl_2 et POCl_3 . Il s'agit bien du composé $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3 préparé précédemment par MUENNINGHOFF et coll. (44) par action de Cl_2O sur NbCl_5 dissous dans POCl_3 . Par analogie avec la structure connue de $(\text{SnCl}_3\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3)_2$ (9) et en accord avec les propositions des auteurs ci-dessus, la structure proposée pour ce composé est la suivante :



La dissolution de ce composé dans le benzène modifie sa composition. Le départ de l'oxytrichlorure de phosphore provoque la formation de chaînes Nb-O-Nb. Par décomposition thermique, le composé abandonne d'abord POCl_3 pour donner le composé $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$ non cristallisé. Porté à 1000°C , ce dernier donne naissance à une substance cristallisée. Le diagramme de poudre (voir partie expérimentale) ne correspond pas à celui d'une variété de Nb_2O_5 , mais à celui du phosphate oxyde de niobium NbOPO_4 déjà préparé par HANN (67). Par contre le spectre d'absorption infrarouge est différent de celui de NbOPO_4 publié par CHERNORUKOV et coll. (68), (figure 4). Il est comparable à ceux des pyrophosphates de titane ou de magnésium (figure 5) en particulier, dans le domaine spectral compris entre 900 et 1300 cm^{-1} , les pyrophosphates présentent un massif large, alors que NbOPO_4 présente une bande large vers 1050 cm^{-1} . De plus, les bandes situées à 1240, 720, 625 et 560 cm^{-1} dans NbOPO_4 (68) n'apparaissent pas dans le spectre du résidu. Par contre, la présence d'une bande large vers 850 cm^{-1} semble confirmer la présence de ponts Nb-O-Nb. Le résidu de chauffage à 1000°C renferme NbOPO_4 cristallisé, mais aussi probablement des pyrophosphates non cristallisés.

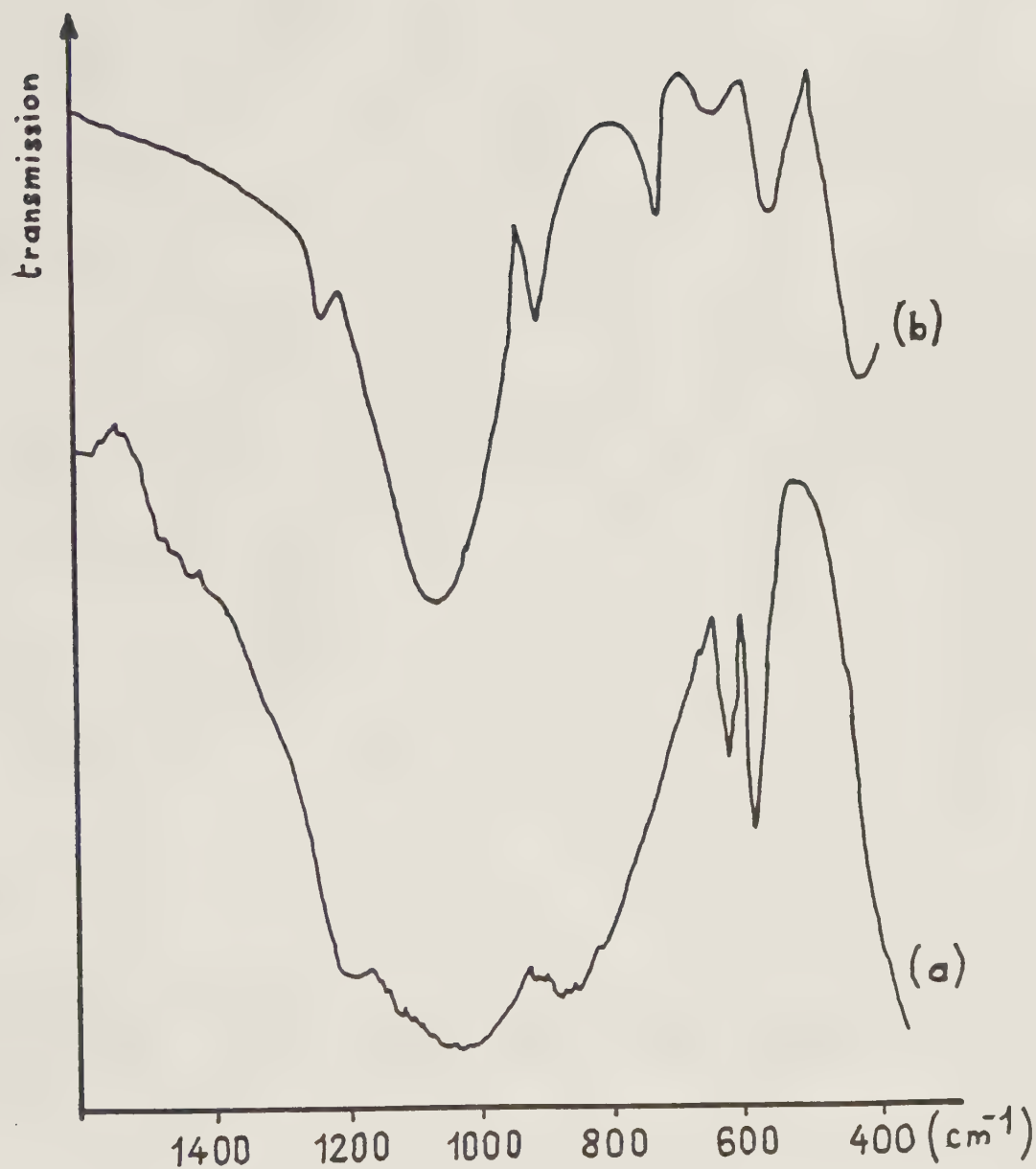


Figure 4 - Spectres d'absorption infrarouge

a) du résidu de chauffage à 1000°C de $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$

b) de NbOPO_4 (68)

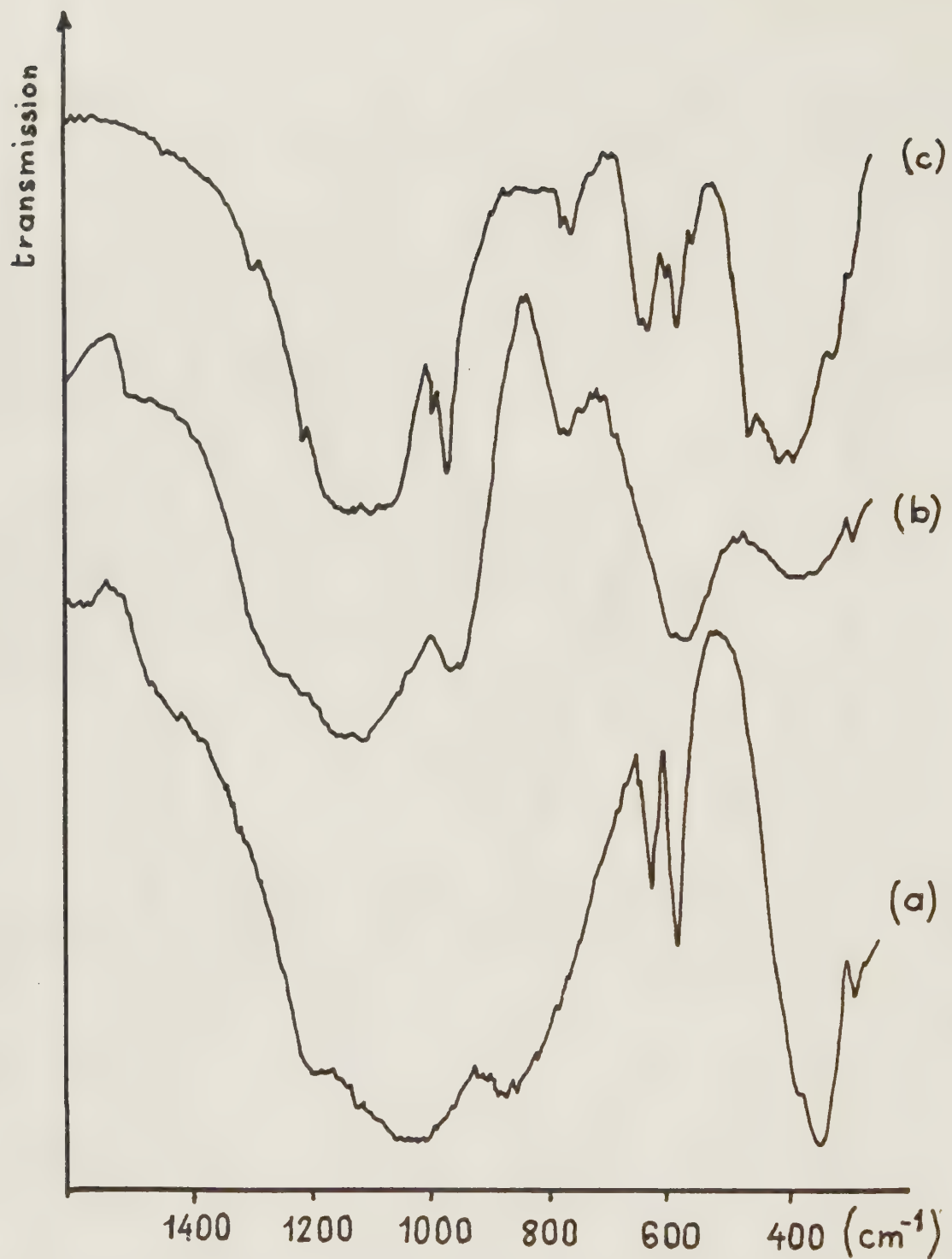


Figure 5 - Spectres d'absorption infrarouge

- a) du résidu de chauffage à 1000°C de $\text{NbOCl}_2 \text{ PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$
- b) de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
- c) de TiP_2O_6 [STEGE et coll. (69)]

3) Le solide $(\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3)_4$, 2 POCl_3

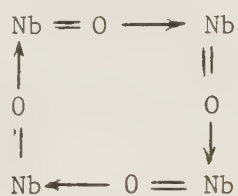
Des cristaux A de ce solide apparaissent en faible quantité mélangés à $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3 , lors de l'action de POCl_3 sur $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$. Ils se forment également par action directe de POCl_3 en excès sur NbOCl_3 . MUENNINGHOFF et coll. (44) ont préparé des cristaux B de $(\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3)_4$ par action de Cl_2O sur NbCl_5 dissous dans POCl_3 . Ces auteurs provoquent la cristallisation par addition de CH_2Cl_2 et refroidissement de la solution. Il est intéressant de faire une étude structurale et spectrale comparative de ces deux composés.

La composition des solides diffère par l'existence de deux molécules d'oxytrichlorure de phosphore de cristallisation, ce qui entraîne une différence dans le système cristallin (tableau n° 21).

	B	A
système cristallin	monoclinique	triclinique
groupe spatial	$P2_1/C$	$P\bar{1}$
a	1701 (1) pm	1124,5 (6) pm
b	1703 (2) pm	1181,2 (5) pm
c	1451 (2) pm	1209,5 (8) pm
α	-	72,27(4)
β	92,86 (2)	112,30(4)
γ	-	112,18(4)
volume de la maille	$4198,03 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$	$1354 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
z	4	1
densité	2,33	2,19

Tableau n° 21 : Caractéristiques cristallographiques de
 $(\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3)_4$, 2 POCl_3 composé A
 $(\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3)_4$ (44) composé B

Nos résultats de l'étude structurale permettent de calculer les distances et les angles principaux de la molécule $[\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3]_4$ dans le cristal A et de les comparer aux résultats de MUENNINGHOFF et coll. (44) (tableau n° 22 a et b). La molécule est présentée figure 6. Elle est constituée par un carré plan à 8 atomes Nb_4O_4 . Les atomes de niobium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène et les distances niobium-oxygène différentes montrent que le système peut être schématisé par :



Chaque atome de niobium est également lié à un oxygène de POCl_3 ainsi qu'à un atome de chlore compris dans le plan du carré Nb_4O_4 . La coordination 6 du niobium est atteinte grâce à deux liaisons niobium chlore situées de part et d'autre du plan général de la molécule.

			:		:		
			:	A	:	B	
			:		:		
Nb (1)	O (1)	:	177,8 (25)	:	173,9 (4)	:	175,4 (5)
		:		:		:	
Nb (1)	O (2)	:	209,0 (24)	:	208,8 (6)	:	208,8 (5)
		:		:		:	
Nb (1)	O (3)	:	220,0 (24)	:	220,4 (6)	:	224,0 (7)
		:		:		:	
Nb (1)	C1(1)	:	230,1 (14)	:	231,1 (3)	:	234,1 (3)
		:		:		:	
Nb (1)	C1(2)	:	234,0 (14)	:	233,8 (3)	:	233,3 (3)
		:		:		:	
Nb (1)	C1(5)	:	229,7 (12)	:	231,7 (3)	:	229,3 (3)
		:		:		:	
		:		:		:	
Nb (2)	O (1)	:	204,5 (24)	:	210,0 (6)	:	209,7 (6)
		:		:		:	
Nb (2)	O (2)	:	174,4 (24)	:	174,4 (6)	:	174,7 (6)
		:		:		:	
Nb (2)	O (4)	:	223,0 (24)	:	224,0 (6)	:	223,4 (6)
		:		:		:	
Nb (2)	C1(3)	:	232,0 (14)	:	232,6 (3)	:	234,3 (3)
		:		:		:	
Nb (2)	C1(4)	:	232,5 (14)	:	232,1 (3)	:	232,0 (3)
		:		:		:	
Nb (2)	C1(6)	:	229,8 (14)	:	229,5 (3)	:	229,5 (3)
		:		:		:	
		:		:		:	
P (1)	O (3)	:	141,9 (30)	:	145,1 (7)	:	142,8 (7)
		:		:		:	
P (1)	C1(7)	:	190,0 (23)	:	190,8 (5)	:	190,3 (6)
		:		:		:	
P (1)	C1(8)	:	199,2 (31)	:	188,9 (6)	:	185,3 (7)
		:		:		:	
P (1)	C1(9)	:	165,5 (33)	:	195,5 (6)	:	198,6 (4)
		:		:		:	
		:		:		:	
P (2)	O (4)	:	141,2 (27)	:	144,1 (6)	:	146,7 (6)
		:		:		:	
P (2)	C1(10)	:	184,3 (26)	:	192,9 (5)	:	191,9 (4)
		:		:		:	
P (2)	C1(11)	:	194,2 (25)	:	196,6 (4)	:	194,5 (5)
		:		:		:	
P (2)	C1(12)	:	183,8 (32)	:	192,9 (5)	:	192,9 (5)
		:		:		:	
		:		:		:	

Tableau n° 22 a : Distances (en pm)
dans la molécule $(\text{NbOCl}_3 \text{POCl}_3)_4$

A dans $(\text{NbOCl}_3 \text{POCl}_3)_4$, 2 POCl_3

B dans $(\text{NbOCl}_3 \text{POCl}_3)_4$ (44)

angle	:	degrés
0(1) - Nb(1) - O(2)	:	94,2 (1,0)
	:	{92,5/94,7}
0(1) - Nb(1) - O(3)	:	174,1(1,0)
0(1) - Nb(1) - Cl(1)	:	96,2(0,9)
- Cl(2)	:	96,6(0,9)
- Cl(5)	:	98,8(0,9)
0(2) - Nb(1) - O(3)	:	79,9(1,0)
- Cl(1)	:	84,7(0,8)
- Cl(2)	:	82,9(0,8)
- Cl(5)	:	166,9(0,8)
0(3) - Nb(1) - Cl(1)	:	82,8(0,9)
- Cl(2)	:	83,3(0,9)
- Cl(5)	:	87,1(0,8)
Cl(1)- Nb(1) - Cl(2)	:	162,8(0,5)
- Cl(5)	:	94,7(0,6)
Cl(2)- Nb(1) - Cl(5)	:	94,6(0,6)
Nb(1)- O(2) - Nb(2)	:	174,8(1,5)
	:	{172,1/178,0}
Nb(1)- O(3) - P(1)	:	159,2(2,0)
	:	{149,8/161,1}

Tableau n° 22 b : Angles des liaisons autour de l'atome Nb(1)

Les valeurs entre crochet sont les valeurs des angles donnés par MUENNINGHOFF et coll. (44)

Les données du tableau n° 22 indiquent que la molécule $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4$ présente des structures identiques dans les solides A et B (figure 6) tant en ce qui concerne les angles que les distances.

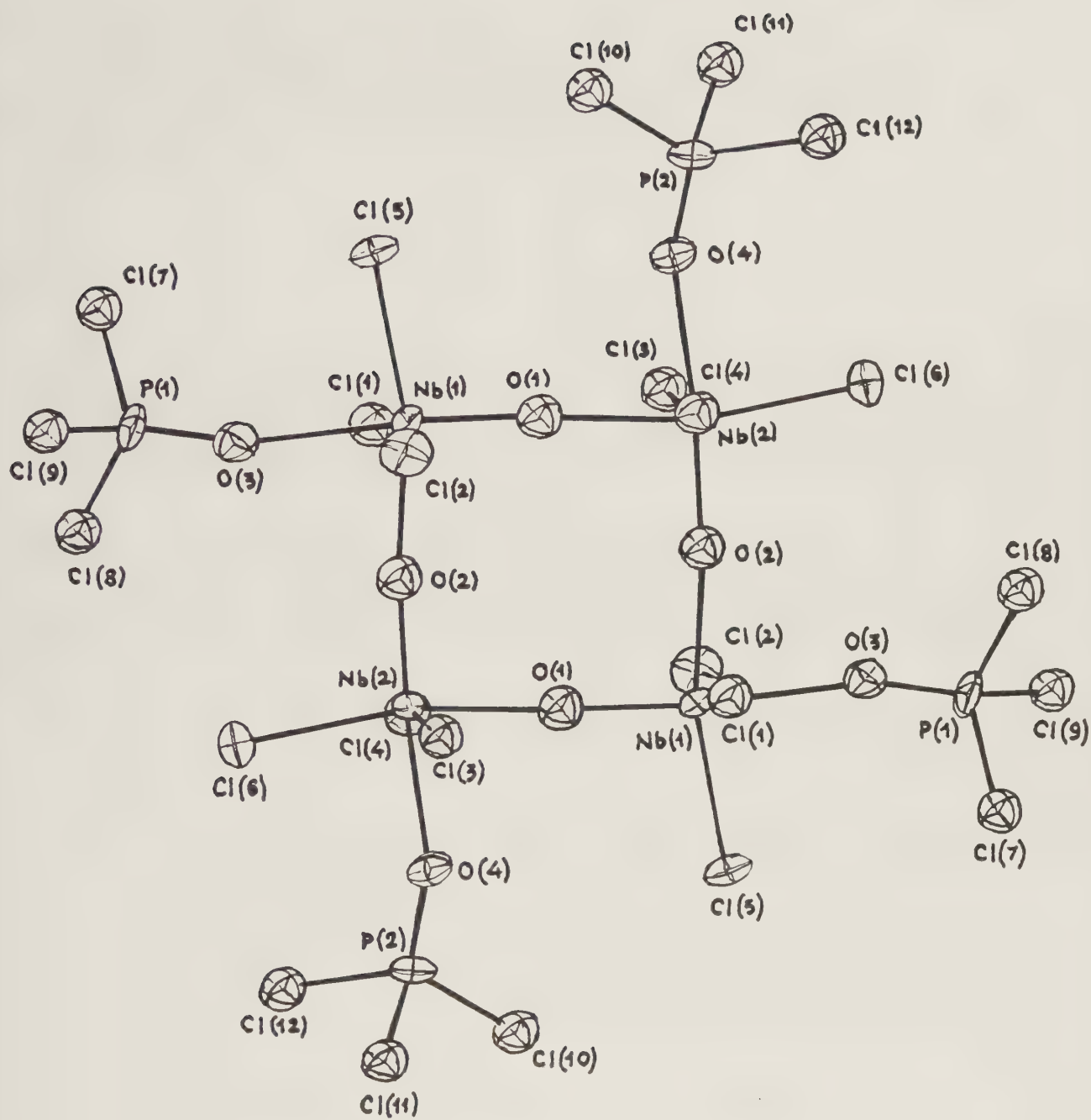
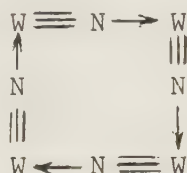


Figure 6 - Vue en projection de la molécule
 $(\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3)_4$

Des composés du même type, présentant des cycles à huit atomes, sont signalés dans la littérature :

1) Le composé $(\text{WCl}_3, \text{POCl}_3)_4$ (70) renferme un cycle carré plan W_4N_4 . Les atomes de tungstène sont reliés par des atomes d'azote. Les distances tungstène azote sont différentes



2) L'ion $(\text{WO}_2 \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O})_4^{--}$ comporte un cycle W_4O_4 (71). Dans ce cas, les liaisons W-O sont identiques et le cycle n'est pas plan, bien que les angles WOW et OWO soient pratiquement égaux respectivement à 180 et 90°.

3) Le composé $[(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4) \text{TiOCl}]_4$ (72) présente lui aussi un cycle Ti_4O_4 qui n'est pas plan. Les liaisons Ti-O sont égales et les angles TiOTi mesurent 169 et 158° environ, tandis que les angles OTiO font environ 105°.

Les spectres d'absorption infrarouge des solides A et B présentent des similitudes

(	:	:	)
(	:	solide A	:
(	:	:	solide B
(	:	:	)
(	:	:	)
(	:	1255	:
(	:	:	1240
(	:	:	)
(	:	1220	:
(	:	:	1213
(	:	:	)
(	:	:	)
(	:	:	884
(	:	880	:
(	:	:	873
(	:	:	)
(	:	:	)
(	:	:	620
(	:	622	:
(	:	:	614
(	:	:	)
(	:	:	)
(	:	:	(réf. 44)
(	:	:	)

Tableau n° 23 : Comparaison des principales bandes
d'absorption infrarouge
(nombres d'onde en cm^{-1})

Une bande supplémentaire apparaît à 1289 cm^{-1} dans le spectre du solide A (figure 7). Elle est attribuable à $\nu_{\text{P=O}}$ de POCl_3 de cristallisation. En effet, dans le solide $(\text{W NCl}_3, \text{POCl}_3)_4, 2\text{ POCl}_3$ un doublet apparaît à 1288 et 1292 cm^{-1} que les auteurs attribuent également à $\nu_{\text{P=O}}$ de l'oxytrichlorure de phosphore de cristallisation. Nous remarquons que le nombre d'onde de cette vibration est plus faible que pour POCl_3 libre (1305 cm^{-1}).

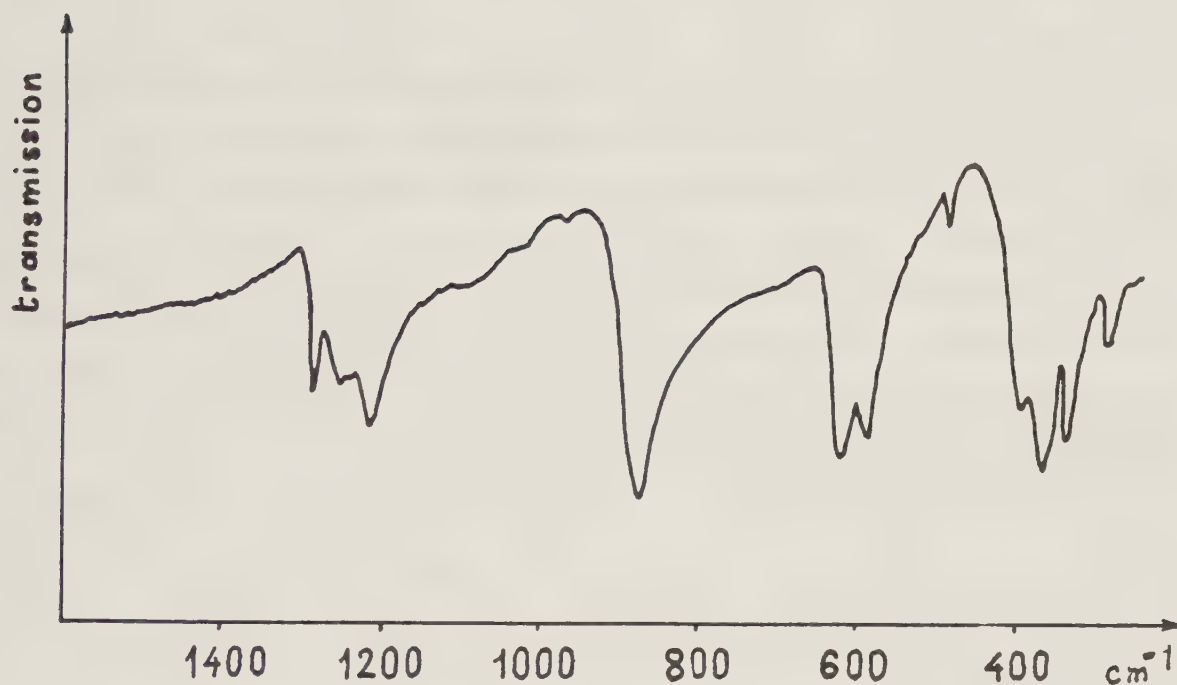
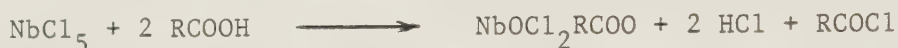


Figure 7 - Spectre d'absorption infrarouge du solide
 $(\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3)_4, 2\text{ POCl}_3$

III - DISCUSSION ET CONCLUSION

Les acides organiques RCOOH réagissent avec le pentachlorure de niobium pour donner naissance aux composés $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ analogues aux composés du tantale $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$



Les spectres d'absorption infrarouge de ces composés se divisent en deux groupes :

1) l'un formé de bandes, bien individualisées assez larges, dans les domaines des vibrations Nb-O-Nb et COO , est relatif à des composés assez bien cristallisés.

2) L'autre groupe correspond à des composés polymères non cristallisés identiques aux composés $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$. Les spectres d'absorption infrarouge présentent des massifs très larges dans le domaine des vibrations Nb-O-Nb et COO .

Les seuls résultats concernant les oxochloroalcanoates de niobium ne permettent pas d'établir un mécanisme de l'action des acides organiques sur NbCl_5 . Mais en comparant avec ce qui se passe lors de l'action des alcools sur NbCl_5 ou des acides organiques sur TaCl_5 , il est possible de décrire plus précisément cette réaction.

Les composés du niobium analogues à TaCl_4RCOO et $\text{TaCl}_3(\text{Bu}^t\text{COO})_2$ n'ont pas pu être isolés. Il est probable malgré tout que ces composés apparaissent en tant qu'espèces labiles au cours de la formation de $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ et que les acides organiques réagissent de la même façon avec NbCl_5 et TaCl_5 .

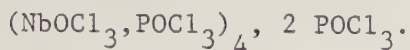
L'action de POCl_3 sur les composés $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ est plus simple que dans le cas de $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$. Il y a substitution de RCOO^- par PO_2Cl_2^- et formation de RCOCl comme dans le cas des composés TiCl_3RCOO (3 - 7)



Les chaînes Nb-O-Nb sont rompues et il se forme des liaisons Nb=O . La coordinence 6 pour le niobium est atteinte grâce à la complexation d'une molécule de POCl_3 . Le composé $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$ obtenu est le même que celui décrit par MUENNINGHOFF et coll. (44). Ces auteurs préparent les composés $(\text{NbOCl}_3\text{POCl}_3)_4$, $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$ et $\text{NbOCl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_2$ par action respectivement de une, deux ou trois moles de Cl_2O pour une mole de chlorure de niobium (V) dissous dans l'oxytrichlorure de phosphore.

Lors de sa décomposition, le solide $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$ abandonne POCl_3 dans un premier temps, ce qui entraîne la formation de chaînes Nb-O-Nb .

Nous avons observé que l'oxytrichlorure de phosphore en excès réagit avec l'oxytrichlorure de niobium pour donner le solide A :



Si la structure de la molécule $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4$ a pu être déterminée, l'existence des deux molécules de POCl_3 de cristallisation ne peut être confirmée par l'étude radiocristallographique. Par contre, l'étude du spectre d'absorption infrarouge permet d'affirmer la présence de telles molécules. Le milieu dans lequel s'effectue la cristallisation du composé a une influence sur la composition des cristaux. En effet, par addition de dichlorométhane au milieu réactionnel $(\text{NbCl}_5 + \text{POCl}_3 + \text{Cl}_2\text{O})$ et refroidissement, MUENNINGHOFF et coll. (44) obtiennent la cristallisation du solide B qui ne renferme pas de molécule de POCl_3 de cristallisation. Les difficultés rencontrées lors de l'étude radiocristallographique des composés A et B semblent résulter d'un désordre au niveau de la position des atomes de chlore de POCl_3 coordonné. Dans le composé A, ce fait est aggravé par un désordre au niveau de la position des atomes de chlore et de l'atome d'oxygène de POCl_3 de cristallisation.

Les cristaux A correspondant à la formule $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4, 2 \text{ POCl}_3$ apparaissent en petite quantité lors de l'action de POCl_3 sur les composés $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$. Au cours de cette réaction il se produit une chloruration du niobium.

Ce fait n'est pas signalé lors de la synthèse de $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3 par action de Cl_2O sur NbCl_5 dissous dans POCl_3 . Il faut donc l'attribuer à la présence de RCOCl qui apparaît dans le milieu. Une réaction analogue de chloruration par MeCOCl décrite dans le chapitre III permet de proposer l'explication présentée dans le chapitre V de la première partie.

Les alcanato-complexes du niobium sont moins stables que les dérivés alcoxy. Ainsi les composés $\text{Nb}(\text{OR})_5$ sont connus alors que les composés $\text{NbCl}_3(\text{RCOO})_2$ ne peuvent pas être isolés. Cette différence est probablement due à l'effet chélatant de RCOO^- et à une taille insuffisante de l'élément niobium qui rend très exceptionnelle une coordinence supérieure à 6. Il existe une plus grande variété d'alcanato-complexes du tantale que d'alcanato-complexes du niobium. Par contre, l'action de POCl_3 conduit à des composés mieux définis dans le cas du niobium que dans celui du tantale.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

1) Les dichlorooxoalcanoates de niobium $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$

a) Préparation

L'action de deux moles d'acide organique RCOOH pour une mole de pentachlorure de niobium ($2 \text{ g} - 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$) en présence de 50 cm^3 de benzène provoque un dégagement chlorure d'hydrogène et la formation d'une solution jaune. Après le départ de HCl , la phase liquide, éliminée sous pression réduite et condensée à basse température, renferme du chlorure d'acide RCOCl , identifié grâce à son spectre d'absorption infrarouge. Le résidu obtenu est souvent visqueux. L'addition d'éther de pétrole provoque la formation d'un précipité jaune qui est filtré, lavé à l'éther de pétrole et placé sous pression réduite pendant deux à trois heures. Les composés pour lesquels $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, \text{CH}_2\text{Cl}$ et CH_2F sont isolés.

b) Analyses (Tableau n° 24)

c) Propriétés physiques

Les composés $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ sont des solides jaunes très hygroscopiques très peu solubles dans le benzène. Insolubles dans les alcanes. Certains sont cristallisés comme $\text{NbOCl}_2 \text{Pr}^i\text{COO}$.

d) Spectres d'absorption infrarouge (Tableau n° 25)

e) Etude cryométrique

Seul le composé $\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$ a été étudié

(	:	:	)
(	$m_o \cdot 10^2$	ΔL	Q
(	:	en mm	:
(	:	:	)
(	:	:	)
(	1,38	15	1087
(	:	:	)
(	3,28	36	1098
(	:	:	)
(	7,8	80	1026
(	:	:	)
(	:	:	)
(	:	:	)

Tableau n°26 : Résultats cryométriques des solutions
benzéniques de $\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$

RAPPEL : Pour le naphthalène, monomère en solution benzénique, Q est égal à 4100.

R	:	:	Cl	:	RCOO	:	Nb
	:	:	% en masse	:	% en masse	:	% en masse
Me	tr.	:	29,0	:	25,19	:	non
	calc.	:	29,70	:	24,70	:	dosé
Et	tr.	:	27,28	:	28,77	:	34,4
	calc.	:	28,04	:	28,87	:	36,75
Pr ⁱ	tr.	:	25,0	:	33,3	:	32,2
	calc.	:	26,56	:	34,81	:	32,64
Bu ^t	tr.	:	24,3	:	35,25	:	non
	calc.	:	25,24	:	35,98	:	dosé
CH ₂ Cl	tr.	:	25,14	:	34,5	:	non
	calc.	:	25,97	:	34,21	:	dosé
CH ₂ F	tr.	:	27,0	:	29,10	:	non
	calc.	:	27,60	:	30,00	:	dosé

* : chlore minéral uniquement
tr. : trouvé
calc.: calculé pour NbOCl₂RCOO

Tableau n° 24 : Analyses de NbOCl₂RCOO

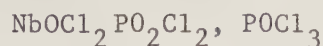
Me		Et		Pr ⁱ	
Nombre d'ondes	Intensité	Nombre d'ondes	Intensité	Nombre d'ondes	Intensité
cm ⁻¹		cm ⁻¹		cm ⁻¹	
1655	m	1650	m		
1500	TF } massif	1440	TF } massif	1530	mF
1390	TF }	1360	F }	1467	m
				1410	m
				1360	m
1345	m	1270	m	1287	mF
		1230	f	1160	f
1030	m	1075	m	1090	mf
965	f	1005	f		
930	TF }	930	TF }	900	F
à	massif	à	massif	760	TF
560		500			
540	f large			570	f

Bu ^t		CH ₂ F		CH ₂ Cl	
Nombre d'ondes	Intensité	Nombre d'ondes	Intensité	Nombre d'ondes	Intensité
cm ⁻¹		cm ⁻¹		cm ⁻¹	
		1675	F		
1530	F	1550	F large	1540	F
1440	F large	1410	m	1515	F
1340	F	1325	mF	1415	F
1215	F			1370	F
		1085	F	1250	m
1020	f				
900	F	950		950	f
		à	TF }		
770	TF large	500	massif	875	m
665	f			780	TF large
590	F			665	f
				500	f

Tableau n° 25 : Principales bandes d'absorption des composés

NbOCl₂RCOO

2) Solide résultant de l'action de POCl_3 en excès sur les composés $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$:



a) Préparation

Environ 1 g de solide $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ est placé en présence de 20 cm³ environ de POCl_3 . Il faut tiédir à 40°C pour obtenir la dissolution et favoriser la réaction. Après deux ou trois heures, le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite. Il y a d'abord départ de chlorure d'acide RCOCl , identifié à partir de son spectre d'absorption infrarouge, puis de POCl_3 . Peu à peu apparaissent des cristaux blancs qui sont décantés et lavés rapidement une fois à l'aide de CCl_4 et placés sous pression réduite pendant trois ou quatre heures.

b) Analyse

L'élément chlore est dosé par potentiométrie. Les éléments niobium et phosphore sont dosés par le service de microanalyse du C.N.R.S. La présence simultanée de niobium et de phosphore rend incertain le résultat de l'analyse. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

(	:	Cl	:	Nb	:	P	)
(	:		:		:		)
(	:	% en masse:	:	% en masse:	:	% en masse	)
(	:		:		:		)
(	produit	: 53,0	:	20,3	:	14,2	)
(	:		:		:		)
(	:		:		:		)
(	Calculé pour	: 53,14	:	19,89	:	13,26	)
(	$\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$	:	:		:		)
(	:		:		:		)
(	:		:		:		)

Tableau n° 27 : Analyse de $\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$

c) Propriétés physiques

$\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3$ est un solide blanc, en apparence bien cristallisé. Il est très hygroscopique. Il se décompose en solution, dans les solvants usuels, sauf dans l'oxytrichlorure de phosphore. Il fond en se décomposant à 130°C environ en libérant POCl_3 .

d) Spectre d'absorption infrarouge (tableau n° 28)

Nombre d'ondes cm ⁻¹	Intensité
1258	F
1206	TF
1088	TF
970	F
633	épaulement
615	TF
580	m
508	f
485	m
398	m
370	épaulement
361	F
352	m
345	épaulement

Tableau n° 28 : Spectre d'absorption infrarouge
de $\text{NbOCl}_2 \text{ PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3

e) Spectre de masse

Cette étude devait permettre de confirmer les résultats de l'analyse chimique et de déterminer la masse molaire. Malheureusement, seuls les pics correspondant à POCl_3 sont observés.

f) Etude de la décomposition de $\text{NbOCl}_2 \text{ PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3

α) Décomposition par dissolution dans le benzène :

Le composé solide est dissous dans du benzène. L'évaporation du liquide permet d'obtenir un composé solide dont les principales bandes d'absorption du spectre infrarouge sont présentées dans le tableau n° 29 ci-après :

(	:	)
(	Nombre d'ondes	Intensité
(	:	)
(	cm^{-1}	:
(	:	)
(	1250	épaulement
(	:	)
(	1180	F
(	:	)
(	1080	F
(	:	)
(	965	f
(	:	)
(	835	F large
(	:	)
(	670	f
(	:	)
(	615	F
(	:	)
(	465	f
(	:	)
(	350	F
(	:	)
(	290	m
(	:	)
(	:	)
(	:	)

Tableau n° 29 : Spectre d'absorption infrarouge
de $\text{NbOCl}_2 \cdot \text{PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3 traité
par le benzène

β) Décomposition thermique

$\text{NbOCl}_2 \cdot \text{PO}_2\text{Cl}_2$, POCl_3 chauffé sous pression réduite à 125°C émet de l'oxytrichlorure de phosphore qui est condensé et identifié grâce à son spectre infrarouge.

Les résidus solides, renferment encore 46 % environ de chlore (calculé pour $\text{NbOCl}_2 \cdot \text{PO}_2\text{Cl}_2$: 45,12 %). Les principales bandes d'absorption de son spectre infrarouge sont présentées dans le tableau ci-après :

A			:	B		
d_{hkl} (pm)	:	Intensité	:	d_{hkl} (pm)	:	Intensité
451	:	m	:	450,2	:	70
345	:	F	:	345,1	:	100
319,1	:	TF	:	319,6	:	100
303,1	:	m	:	303,5	:	70
234,1	:	f	:	234,7	:	70
225,4	:	f	:	225,2	:	70
204,7	:	tf	:		:	
201,7	:	m	:	201,7	:	70
188,7	:	m	:	188,0	:	100
186,5	:	f	:		:	
180,9	:	tf	:	180,8	:	70
172,4	:	tf	:	172,6	:	70
165,0	:	ttf	:	166,1	:	50
162,5	:	f	:	162,3	:	70
159,5	:	f	:	159,2	:	70
150,4	:	tf	:	150,3	:	70
144,8	:	tf	:		:	
143,8	:	m	:	143,7	:	100
142,6	:	tf	:		:	
133,6	:	ttf	:	134,0	:	50
	:		:		:	
	:		:		:	

Tableau n° 31 : Diagrammes de poudre

A) du résidu de chauffage à 1000° de
 $NbOCl_2$ PO_2Cl_2 , $POCl_3$

B) de $NbOPO_4$ (fiche A.S.T.M. 5 - 0427)

b) Analyse chimique

% Cl dans le produit : 60,12 %,

% calculé pour $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4, 2 \text{ POCl}_3$: 59,72 %

c) Propriétés physiques

$(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4, 2 \text{ POCl}_3$ se présente sous forme de cristaux blancs, hygroscopiques solubles dans POCl_3 .

d) Spectre d'absorption infrarouge (tableau n° 32)

A		B	
Nombre d'ondes:	Intensité	Nombre d'ondes:	Intensité
cm^{-1}		cm^{-1}	
1289	mf		
1260	m	1240	F
1220	F	1213	F
877	TF	884	TF
		873	TF
		645	épaulement
		639	F
622	F	620	épaulement
		614	F
589	F	588	m
		521	f
484	tf	408	m
395	m	393	épaulement
367	F	370	TF
		352	épaulement
335	F	336	F
280	f	285	F

Tableau n° 32 : Spectre d'absorption infrarouge

A de $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4, 2 \text{ POCl}_3$

B de $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4$ (44)

e) Etude radiocristallographique

Cette étude a été réalisée par A. LAARIF et F. THEOBALD *.

Les paramètres cristallins sont obtenus à partir de clichés de WEISSENBERG et de BUERGER puis vérifiés à l'aide du diffractomètre automatique NONIUS CAD. 4. du Centre de Diffractométrie de l'Université Claude BERNARD à LYON. Ils sont affinés par la méthode dite des moindres carrés. Le composé cristallise dans le système triclinique.

$$a = 11\ 24,5 \quad (6) \quad \text{pm} \qquad \alpha = 72^{\circ},37 \quad (4)$$

$$b = 11\ 81,2 \quad (5) \quad \text{pm} \qquad \beta = 112^{\circ},30 \quad (4)$$

$$c = 12\ 09,5 \quad (8) \quad \text{pm} \qquad \gamma = 112^{\circ},18 \quad (4)$$

$$\text{d'où } V = 1354.10^{-30} \text{ m}^3$$

La maille contient 4 atomes de niobium. La densité calculée est 2,19.

La mesure des intensités est réalisée à l'aide du diffractomètre automatique.

- La radiation utilisée : K_{α} du molybdène ($\lambda = 71,069 \text{ pm}$)
- Les mesures sont effectuées pour $1^{\circ} < \theta < 37,5^{\circ}$
- Balayage :
 - $11 < h < 11$
 - $12 < k < 12$
 - $0 < l < 10$

Après les corrections de LORENTZ et de polarisation puis moyenne, il est resté 2372 réflexions. Les résultats les meilleurs sont obtenus dans le cas du groupe $P \bar{1}$.

Les quatre atomes de niobium sont placés à partir de l'étude de la figure de PATTERSON. Les autres atomes sont placés à partir de figures de FOURIER et FOURIER-différence. Les paramètres atomiques sont affinés par la méthode "des moindres carrés". L'affinement conduit à un facteur $R = 0,158$.

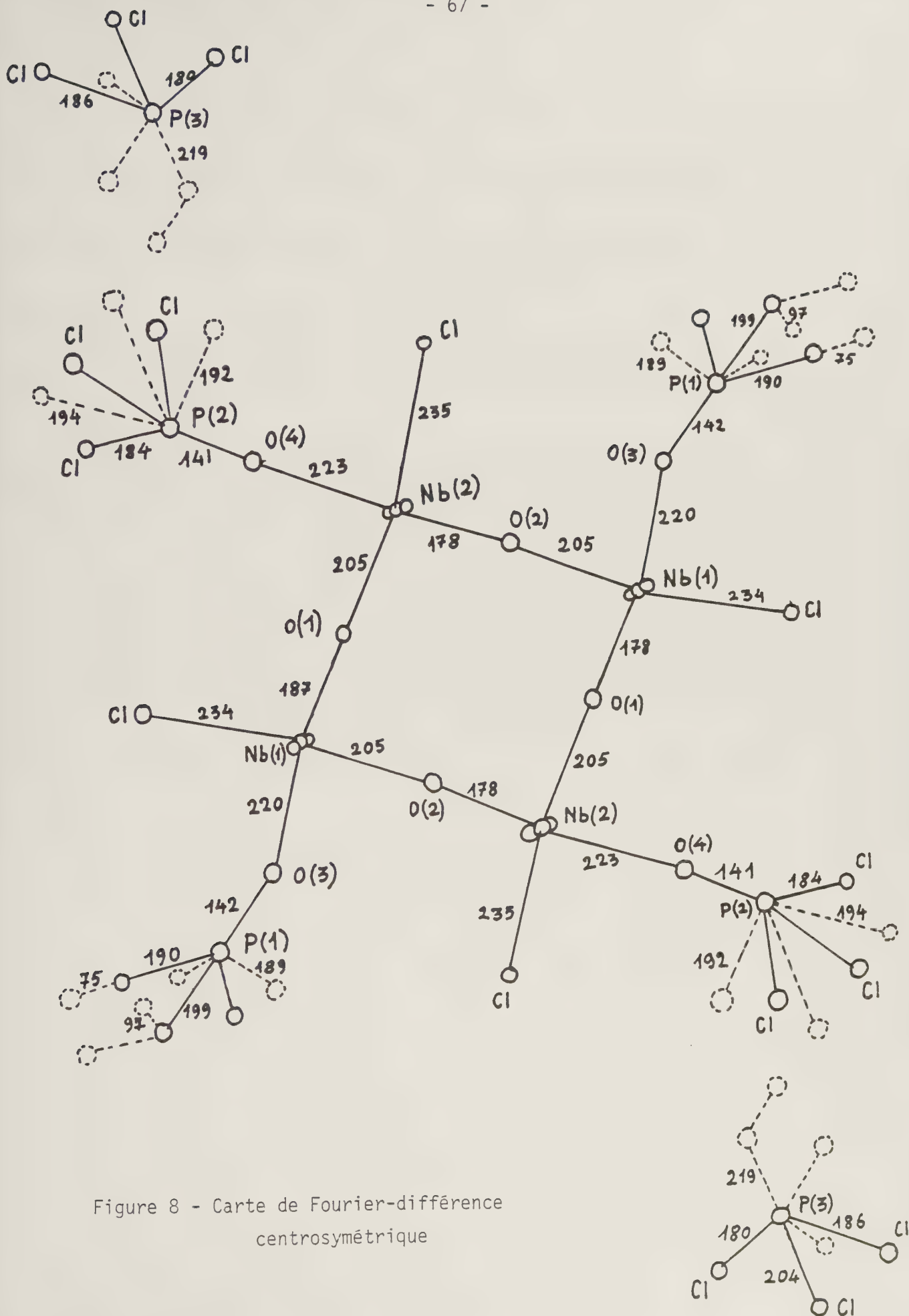
Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le tableau n° 33.

* A. LAARIF et F. THEOBALD - Laboratoire de Chimie Physique - Faculté des Sciences - BESANCON.

Atomes	X	Y	Z	Beq	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb (1)	0,3497 (4)	0,5598 (3)	0,5905 (4)	4,4 (2)	63 (3)	50 (2)	53 (3)	0 (2)	30 (2)	30 (2)
Nb (2)	0,5253 (4)	0,3080 (3)	0,6889 (4)	4,2 (2)	63 (3)	47 (2)	50 (3)	3 (3)	26 (2)	30 (2)
O (1)	0,403 (3)	0,624 (2)	0,458 (2)	4,0 (5)						
O (2)	0,444 (3)	0,429 (2)	0,651 (3)	3,9 (5)						
Cl (1)	0,161 (1)	0,409 (1)	0,508 (1)	6,6 (3)						
Cl (2)	0,547 (1)	0,665 (1)	0,724 (1)	6,8 (8)	99 (10)	67 (8)	90 (10)	- 31 (7)	26 (8)	13 (7)
Cl (3)	0,263 (1)	0,575 (1)	0,212 (1)	6,3 (7)	58 (7)	111 (10)	71 (8)	- 35 (7)	7 (6)	33 (7)
Cl (4)	0,651 (1)	0,830 (1)	0,428 (2)	6,8 (7)	83 (9)	75 (8)	102 (11)	- 29 (8)	40 (8)	7 (7)
Cl (5)	0,234 (2)	0,695 (2)	0,565 (2)	10 (1)	140 (14)	112 (12)	134 (14)	21 (10)	81 (12)	92 (12)
Cl (6)	0,523 (2)	0,799 (1)	0,133 (1)	8,1 (9)	130 (13)	96 (10)	84 (10)	32 (8)	71 (9)	54 (9)
O (3)	0,293 (3)	0,465 (3)	0,758 (3)	6,5 (1,8)	97 (26)	77 (20)	74 (22)	- 15 (16)	25 (20)	46 (19)
O (4)	0,365 (3)	0,827 (3)	0,281 (3)	6,3 (1,7)	88 (21)	63 (19)	89 (23)	- 5 (16)	36 (17)	39 (16)
P (1)	0,215 (2)	0,418 (2)	0,839 (1)	8,2 (9)	114 (12)	141 (15)	56 (9)	29 (9)	61 (9)	75 (11)
P (2)	0,340 (2)	0,943 (1)	0,248 (1)	7,0 (8)	113 (12)	66 (9)	86 (11)	0 (7)	37 (9)	57 (9)
Cl (7)	0,042 (2)	0,442 (2)	0,772 (2)	11,0 (5)						
Cl (8)	0,166 (3)	0,233 (3)	0,872 (3)	19,3 (9)						
Cl (9)	0,275 (3)	0,444 (3)	0,980 (3)	23 (1)						
Cl (10)	0,316 (3)	0,997 (7)	0,364 (2)	15,1 (7)						
Cl (11)	0,468 (2)	0,080 (2)	0,177 (2)	13,6 (6)						
Cl (12)	0,185 (3)	0,951 (3)	0,123 (3)	21,5 (9)						
P (3)	0,053 (3)	0,0860 (3)	0,801 (3)	13,5 (7)						

Tableau n° 33 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ayant conduit à R = 0,158

(Les atomes d'oxygène et de chlore de POCl₃ de cristallisation n'ont pas pu être localisés)



REMARQUES : Le facteur R est trop élevé. Ce fait est dû à :

- a) la mauvaise qualité du cristal (bien qu'il soit choisi parmi plusieurs dizaines).
- b) la configuration de la molécule : il existe un désordre portant sur POCl_3 au sein du cristal

- POCl_3 lié par l'oxygène au niobium n'a pas qu'une seule position dans le cristal. L'ensemble PCl_3 peut avoir plusieurs positions privilégiées qui peuvent se déduire l'une de l'autre par rotation autour de l'axe $P = O$.

- La petite molécule de solvatation ne peut être que POCl_3 . Malheureusement il semble exister plusieurs orientations privilégiées de cette molécule dans le cristal. Seul, l'atome de phosphore donc pratiquement le centre de cette molécule a une position déterminée (figure 8).

MUENNINGHOFF et coll. (44) obtiennent pour le solide B un facteur $R = 0,12$ en conservant tous les plans de réflexion et en faisant intervenir les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Ce résultat médiocre peut s'expliquer par les diverses positions possibles pour les atomes de chlore de l'oxytrichlorure de phosphore complexé.

CHAPITRE III

ETUDE DU COMPOSE $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE SUR LES TETRACHLORURES D'ETAIN
ET DE ZIRCONIUM

I - INTRODUCTION

Les études portant sur les dérivés des tétrahalogénures des métaux du groupe IV sont très nombreuses, surtout en ce qui concerne le titane et l'étain dont les propriétés catalytiques sont reconnues.

Les composés d'addition de ces halogénures avec des bases de Lewis telles que les éthers, les cétones, les nitriles sont nombreux, variés et bien connus (73, 74). Par contre aucun composé d'addition avec un anhydride organique $(RCO)_2O$ n'est signalé. CULLINANE et coll. (75) admettent que les anhydrides réagissent avec le tétrachlorure de titane suivant le schéma :

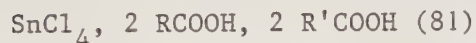
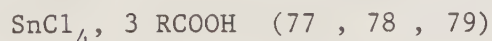


Les études de l'action du chlorure d'acétylène sur le tétrachlorure de titane ou ses dérivés d'une part et de l'anhydride acétique sur le tétrachlorure de titane d'autre part sont liées et elles ne peuvent être dissociées de l'étude des alcanoato-complexes. Nous rappelons ci-dessous, les principaux résultats concernant le titane, l'étain et le zirconium.

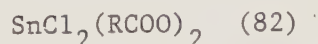
Les acides organiques réagissent avec ces chlorures pratiquement de la même façon qu'avec les chlorures des éléments du groupe V.

Avec le tétrachlorure d'étain, suivant les conditions de température et de composition, il est possible d'isoler :

1) Les composés d'addition :

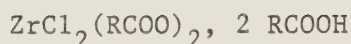
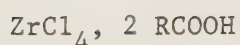


2) Les composés de substitution :



Ces deux derniers composés se forment après départ de chlorure d'hydrogène. La taille de l'atome d'étain lui permet dans certains cas d'atteindre la coordinence 8.

Le tétrachlorure de zirconium se comporte de façon analogue au tétrachlorure d'étain vis-à-vis des acides organiques. Suivant les conditions de température et de composition, LUDWIG et SCHWARTZ (84) préparent les composés :



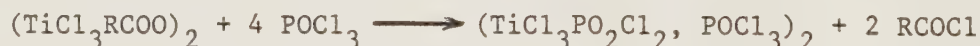
Pour ces deux derniers composés, les auteurs admettent une coordination 8 pour l'atome de zirconium.

Les composés d'addition des acides organiques et du tétrachlorure de titane n'ont pas été isolés, car le dégagement du chlorure d'hydrogène se fait rapidement après addition de l'acide. Les premiers composés de substitution signalés ont pour formule $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ (82 a).

La petite taille de l'atome de titane ne lui permet pas d'atteindre la coordination 8. Ainsi, les composés $\text{Ti}(\text{RCOO})_4$ ne sont pas connus. Les tentatives de synthèse de ces composés réalisées par MEHROTRA et coll. (85) à partir de TiCl_4 ou de $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (R = Me ou Et) ne conduisent qu'à des composés du type :



Une étude, réalisée dans notre laboratoire, permet à AMAUDRUT (7) de préparer les composés TiCl_3RCOO et $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$ et d'étudier la réactivité de ces composés vis-à-vis de coordinats tels que NOCl , CH_3CN et POCl_3 . C'est avec ce dernier réactif que sont obtenus les résultats les plus intéressants : le remplacement des groupements RCOO par des groupements PO_2Cl_2 suivant les schémas :

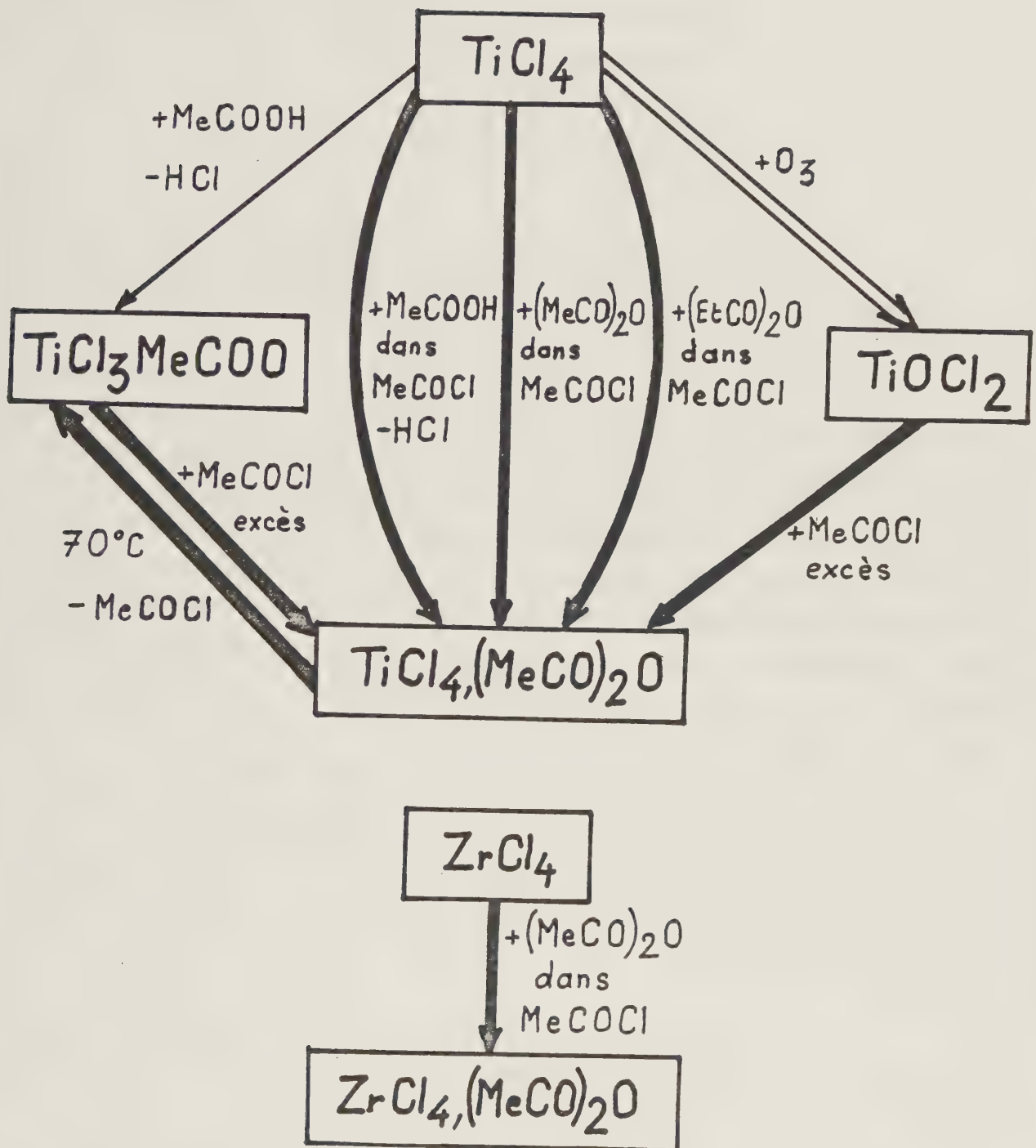


et



Ces résultats sont interprétés dans le chapitre V.

II - RESULTATS



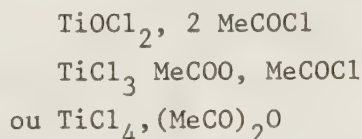
 DEHNICKE (86)

 AMAUDRUT (7)

 Nos résultats

1) Etude du composé $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$

D'après les résultats de l'analyse chimique, des spectres d'absorption infrarouge et de l'étude de la stabilité thermique, il est impossible de dire si le composé doit être formulé



L'étude radiocristallographique réalisée au cours d'un stage au laboratoire de cristalochimie de l'Université de RENNES permet de retenir la troisième proposition.

a) Etude cristallographique : Les résultats expérimentaux permettent de calculer les paramètres de la molécule (tableau n° 34). Une vue de la molécule en projection, réalisée à l'aide d'un programme O.R.T.E.P, est présentée sur la figure 9. Il s'agit sans ambiguïté d'un complexe du tétrachlorure de titane avec l'anhydride acétique. Les atomes liés au titane se trouvent aux sommets d'un octaèdre déformé. Seuls les atomes d'oxygène des groupements acétyle sont liés à l'atome de titane. Le cycle hexagonal irrégulier formé par les atomes Ti , O_2 , C_2 , O_1 , C'_2 et O'_2 est dans le plan de symétrie passant par les deux atomes de chlore Cl_3 , Cl'_3 . La molécule possède un axe de symétrie d'ordre 2 passant par Ti et O_1 .

Les angles $\text{Cl}_1 \text{TiCl}_2$ et $\text{Cl}_3 \text{TiCl}'_3$ sont respectivement de 161° et 100° . Alors que les angles $\text{O}_2 \text{TiCl}_3$ et $\text{O}'_2 \text{TiCl}'_3$ font environ 92° . Il apparaît que la répulsion entre deux atomes de chlore est beaucoup plus forte qu'entre un atome de chlore et un atome d'oxygène. Cette répulsion ainsi que la contrainte imposée par le cycle à l'angle $\text{O}_2 \text{Ti O}'_2$ expliquent la déformation de l'octaèdre.

b) Etude du spectre infrarouge : Le spectre d'absorption infrarouge (figure 10) présente une bande intense à 1750 cm^{-1} . Elle est attribuée à $\nu_{\text{C=O}}$ perturbé par la complexation.

Dans le cas de l'anhydride acétique libre il y a deux bandes à 1825 et 1750 cm^{-1} dues aux vibrations des liaisons C=O . Il faut admettre que seule, la bande d'absorption située à 1815 cm^{-1} est perturbée par la complexation. Sa fréquence s'abaisse de 75 cm^{-1} ce qui est comparable à l'abaissement de fréquence constaté pour $\nu_{\text{C=O}}$ lors de la formation de complexes entre le tétrachlorure de titane et les cétones aliphatiques (87).

Dans le complexe $\text{MoO}_2\text{Cl}_2, (\text{MeCO})_2\text{O}$ (88) les vibrations ν_{CO} sont signalées à

(			:		)
(	TiCl ₁	226,7 (1)	:	Cl ₁ TiCl ₂ =	161,08 (4)
(	TiCl ₂	231,8 (1)	:	Cl ₁ TiO ₂ =	83,58 (6)
(	TiCl ₃	221,4 (1)	:	Cl ₁ TiCl ₃ =	96,52 (4)
(	TiO ₂	216,2 (2)	:	Cl ₂ TiO ₂ =	81,55 (6)
(	TiO ₁	349,1 (2)	:	Cl ₂ TiCl ₃ =	95,61 (4)
(	C ₂ O ₂	121,3 (2)	:	Cl ₃ TiCl ₃ =	100,00 (3)
(	C ₂ O ₁	136,2 (4)	:	Cl ₃ TiO ₂ =	91,94 (7)
(	C ₂ C ₁	148,6 (5)	:	O ₂ TiO' ₂ =	76,08 (8)
(	C ₁ H ₁	94,2 (39)	:	O ₂ C ₂ O ₁ =	124,19 (22)
(	C ₁ H ₂	95,7 (40)	:	C ₂ O ₁ C' ₂ =	122,90 (24)
(	C ₁ H ₃	93,7 (39)	:	TiO ₂ C ₂ =	133,00 (12)
(			:		)
(			:		)

Tableau n° 34 : Distances (en pm) et angles (en degrés)
dans la molécule TiCl₄, (MeCO)₂O

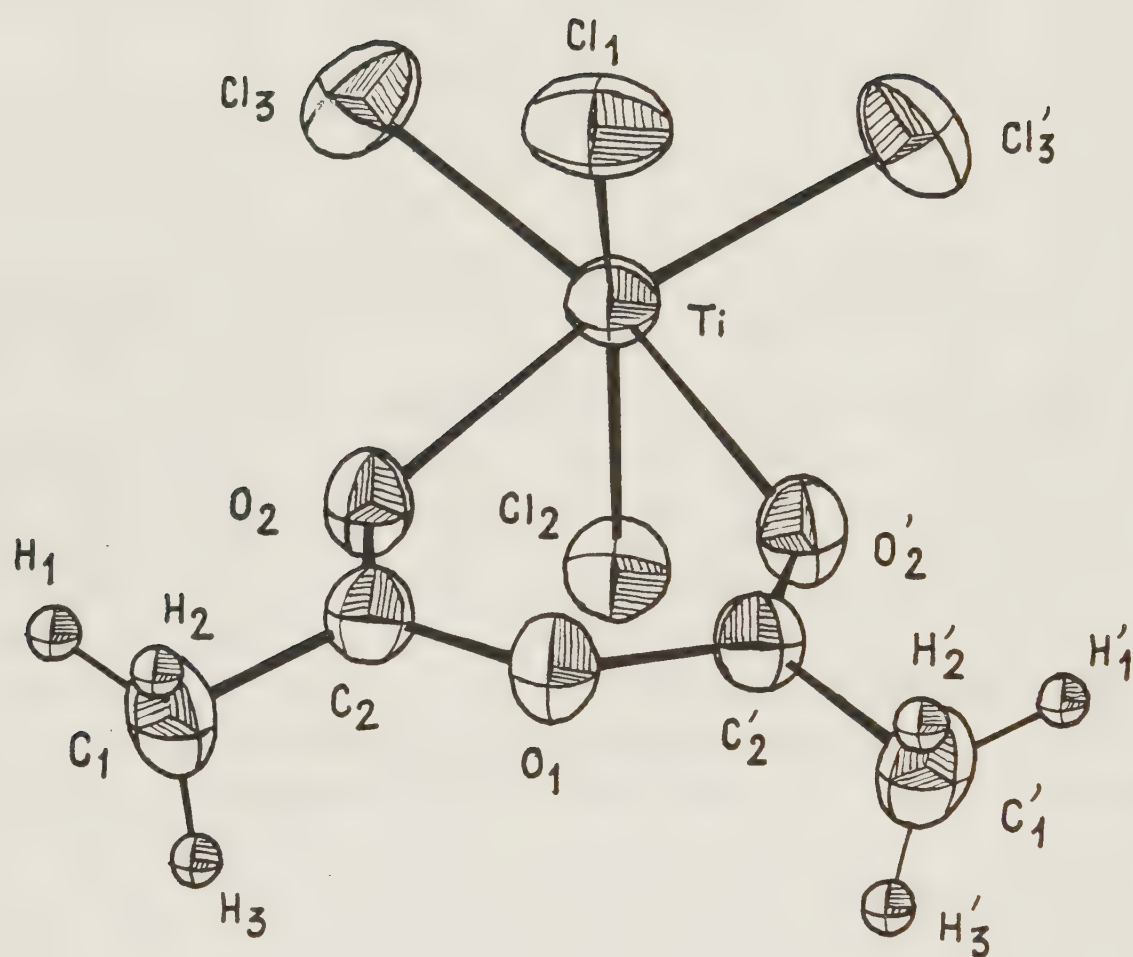


Figure 9 - Vue en projection de la molécule $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{MeCO})_2\text{O}$

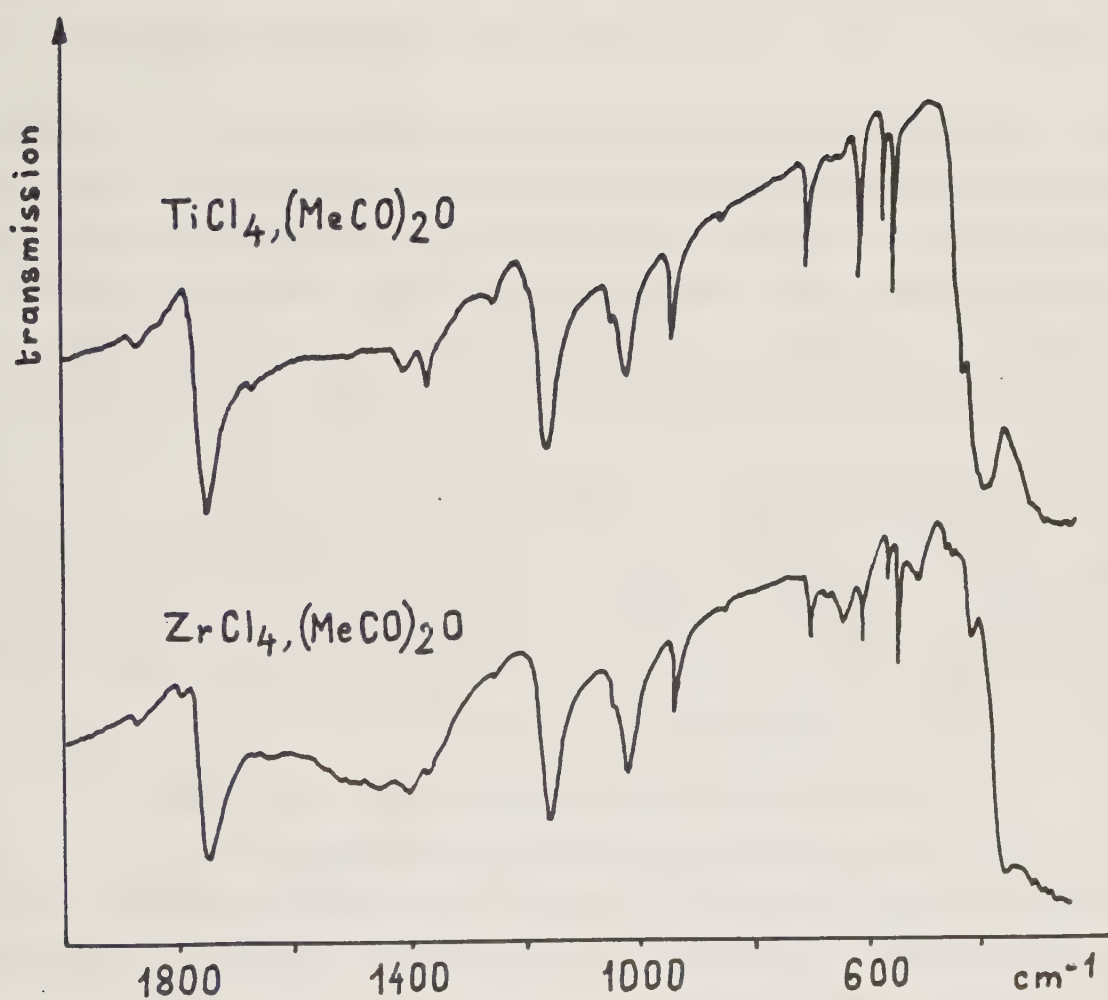


Figure 10 - Spectres d'absorption infrarouge

1704 et 1672 cm^{-1} . Ce spectre ayant été réalisé à partir du solide pastillé dans KBr, il semble que la vibration à 1704 cm^{-1} corresponde à de l'acide acétique libre, résultant de l'hydrolyse du composé.

Les bandes à 1227, 1125 et 998 cm^{-1} dans l'anhydride acétique libre se retrouvent à 1252, 1160 et 1020 cm^{-1} dans le complexe. Ces bandes seraient attribuables au groupement CO-O-CO (89, 90).

La bande forte vers 390 cm^{-1} est sans ambiguïté, attribuable à $\nu_{\text{Ti-Cl}}$. En effet cette bande n'apparaît pas dans le spectre du composé $\text{ZrCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$. L'abaissement de la fréquence par rapport à TiCl_4 est de 100 cm^{-1} . Ceci est en accord avec les observations de CLARK (91) concernant les complexes de formule générale $\text{TiCl}_4,2\text{ L}$ (L = coordinat monodenté).

c) Décomposition thermique : Le chauffage à 70°C du complexe $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ provoque le départ de chlorure d'acétyle. Une très faible partie du solide de départ se sublime. Le résidu est identifié par l'analyse chimique, le spectre infrarouge et le diagramme de poudre comme étant $\text{TiCl}_3\text{ MeCOO}$ forme B préparé précédemment par AMAUDRUT (7) par chauffage à 100°C de $\text{TiCl}_3\text{ MeCOO}$ forme A. Ces deux derniers composés présentent des diagrammes de poudre différents. Le composé forme B est beaucoup moins soluble dans le benzène que le composé forme A. Dans la solution, ce dernier est sous forme dimère par suite de l'existence de ponts chlore et de groupements acétate chélatants (7). Nous proposons une structure polymère pour la forme B par formation de ponts acétate. Le spectre d'absorption infrarouge du composé forme B est très différent de celui de la forme A et en particulier, ne présente pas de bande ν_{CO} au-dessus de 1500 cm^{-1} .

2) Tentative de préparation du composé $\text{TiCl}_4, (\text{EtCO})_2\text{O}$

Dans le but de préparer d'autres complexes du type $\text{TiCl}_4, (\text{RCO})_2\text{O}$ nous avons fait agir l'anhydride propionique sur le tétrachlorure de titane. Lorsque le solvant est le chlorure d'acétyle, nous n'avons pas obtenu le composé attendu, mais $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$.

Une réaction identique est décrite par KRAUSS et HUBER (88). Ces auteurs dissolvent le composé $\text{MoO}_2\text{Cl}_2, (\text{MeCO})_2\text{O}$ dans EtCOCl . L'addition d'éther de pétrole au milieu réactionnel entraîne la cristallisation de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2, (\text{EtCO})_2\text{O}$. Ce dernier composé dissous dans le chlorure d'acétyle conduit par addition d'éther de pétrole au composé $\text{MoO}_2\text{Cl}_2, (\text{MeCO})_2\text{O}$.

L'étude RMN d'un mélange d'anhydride propionique et de chlorure d'acétyle confirme l'existence de l'équilibre suivant :



Si l'espèce mixte MeCO-O-COEt existe, elle n'apparaît pas sur le spectre (figure 11). Cet équilibre, dont la constante estimée à partir du spectre RMN est de l'ordre de 2, est déplacé vers la droite lorsque MeCOCl est en excès (solvant). Il n'est donc pas surprenant que $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ soit obtenu dans ces conditions, d'autant plus que l'action de l'anhydride propionique sur TiCl_4 dissous dans le chlorure de propionyle ne donne pas de composé stable : des cristaux apparaissent lors de l'évaporation du liquide, mais ils se décomposent avant d'être isolés.

3) Action de l'anhydride acétique sur le tétrachlorure d'étain

L'action d'une mole d'anhydride acétique pour une mole de SnCl_4 en solution dans le chlorure d'acétyle conduit à la formation de cristaux jaunes instables, même à 0°C . Ils se décomposent avant d'être isolés.

4) Action de l'anhydride acétique sur le tétrachlorure de zirconium

En utilisant le chlorure d'acétyle comme solvant, nous avons obtenu un solide blanc. Son analyse chimique correspond au composé $\text{ZrCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$. Le spectre d'absorption infrarouge (figure 10) est tout à fait comparable à celui de $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ principalement en ce qui concerne la bande à 1750 cm^{-1} qui correspond à $\nu_{\text{C=O}}$ pour l'anhydride acétique complexe.

$\nu_{\text{Zr-Cl}}$ apparaît vers 357 cm^{-1} ce qui correspond à un abaissement de 64 cm^{-1} par rapport à $\nu_{\text{Zr-Cl}}$ dans le tétrachlorure de zirconium.

Les diagrammes de poudre (voir partie expérimentale) révèlent que les composés $\text{ZrCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ et $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ sont isostructuraux ce qui entraîne pour le composé du zirconium une structure analogue à celui du titane.

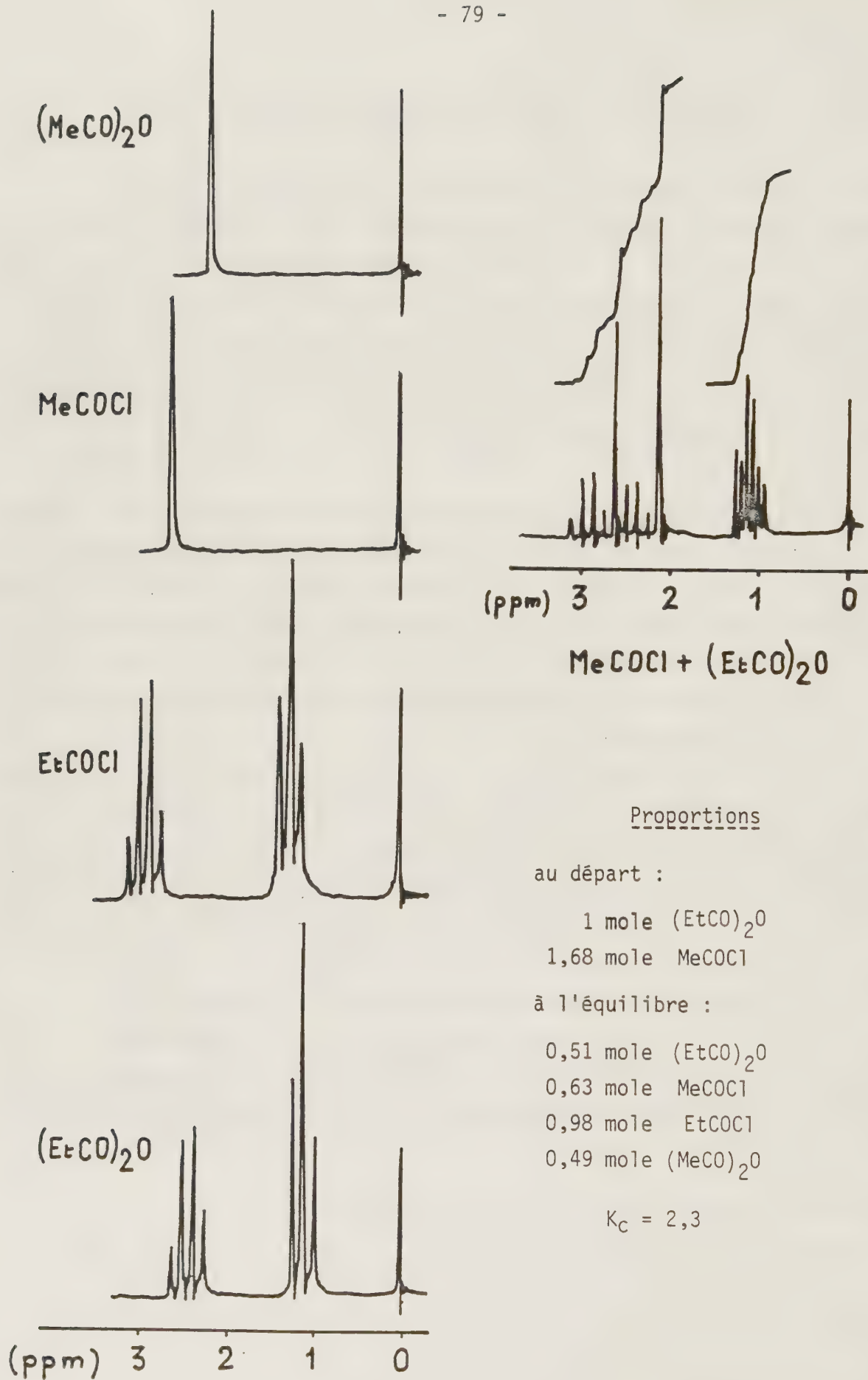


Figure 11 - Etude RMN du mélange $\text{MeCOCl} + (\text{EtCO})_2\text{O}$

III - DISCUSSION ET CONCLUSION

L'étude radiocristallographique a permis d'identifier sans ambiguïté le complexe d'addition de l'anhydride acétique et du tétrachlorure de titane. C'est la première détermination de la structure cristalline et moléculaire d'un complexe renfermant de l'anhydride acétique complexé.

Le rôle du chlorure d'acétylène dans la réaction de complexation :



est important car le complexe n'est pas obtenu avec un autre solvant.

D'autre part, par étude R.M.N., nous avons observé des phénomènes d'échange de groupements RCO dans les mélanges de chlorure d'acétylène et d'anhydride propionique, ce qui permet d'expliquer l'obtention du composé $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$ lors de l'action de l'anhydride propionique sur le tétrachlorure de titane en utilisant le chlorure d'acétylène comme solvant.

L'obtention de $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$ à partir de chlorure d'acétylène et d'oxychlorure de titane (IV) correspond à une chloruration de l'atome de titane :



D'autres réactions de chloruration sont également observées :

1) Au cours de l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'oxychlorure de titane (IV) (8) :



toutefois, le composé n'évolue pas vers un complexe du type $\text{TiCl}_4, 2 \text{L}$ (où L est un coordinat monodenté).

2) Dans la réaction :



réalisée en présence d'un excès de MeCOCl . Cette réaction est d'ailleurs réversible (par exemple, par chauffage à 70°C sous pression réduite du solide $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$).

Une très faible partie seulement du composé de départ sublime. En phase vapeur le composé est probablement dissocié en tétrachlorure de titane et en anhydride acétique. Il faut donc admettre que l'anhydride acétique com-

plexé se coupe plus facilement en anion acétate et en cation acétylium qu'il ne rompt ses liaisons $M \leftarrow O$.

REMARQUE

Le chauffage de $TiCl_3MeCOO$ n'a pas permis d'éliminer le chlorure d'acétyle et de redonner $TiOCl_2$.

3) Par action du chlorure d'acétyle sur l'oxyde de molybdène (VI) KRAUSS et HUBER (88) obtiennent le composé $MoO_2Cl_2, (MeCO)_2O$. Cette réaction



est comparable à la réaction 2. Il s'est produit une chloruration du molybdène et formation d'anhydride acétique complexé. Ces auteurs observent également des réactions d'échanges, puisque par dissolution de MoO_2Cl_2 , $EtCOCl$ dans $PrCOCl$ en large excès, ils préparent le composé $MoO_2Cl_2, (EtCO)_2O$ qui dissous à son tour dans $MeCOCl$ en excès redonne $MoO_2Cl_2, (MeCO)_2O$.

Au cours de ces réactions de chloruration, nous constatons que le chlorure d'acétyle est transformé pour donner soit des groupements acétate, soit de l'anhydride acétique et que la présence de l'élément chlore dans les composés rend réversibles ces transformations.

L'existence de dissociations donnant naissance à des cations acétylium permet d'expliquer les réactions 2, 4, 5.

Il est connu que des cations acylium RCO^+ apparaissent lors des réactions d'acylation de FRIEDEL et CRAFTS à l'aide de $RCOCl$ ou $(RCO)_2O$ en présence de $AlCl_3$ (92). L'existence de tels cations est confirmée dans certains composés (comme le fluoroborate d'acétylium) qui présentent au voisinage de 2200 cm^{-1} une bande d'absorption attribuable à $\nu_{C=O}$ de RCO^+ (93).

Bien que de telles bandes n'apparaissent pas dans les spectres de nos composés, il est raisonnable d'admettre que ces cations interviennent aussi dans les réactions entre des composés chlorés du titane (IV) qui sont des acides de LEWIS et des bases telles que $MeCOCl$ ou $(MeCO)_2O$. Nous verrons dans le chapitre IV l'exemple d'un composé solide qui renferme des cations acétylium.

Nous avons cherché à mieux connaître le comportement de l'anhydride acétique vis-à-vis d'halogénures des métaux du groupe IV autres que le titane.

Le composé formé avec le chlorure d'étain (IV) est instable. Il évolue rapidement vers des composés rouges de consistance pâteuse. Avec le tétrachlorure de zirconium, nous avons préparé le complexe $ZrCl_4, (MeCO)_2O$ plus stable, en solution dans le chlorure d'acétyle, que le composé correspondant du titane.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

1) L'oxydichlorure de titane TiOCl_2

a) Préparation

La méthode utilisée est celle préconisée par DEHNICKE (86).
Le schéma de la réaction est le suivant :



Un courant d'oxygène ozonisé parfaitement sec est envoyé dans du tétrachlorure de titane chauffé à 110°C . La réaction est arrêtée dès qu'un léger trouble apparaît dans la solution afin d'éviter la formation de TiO_2 . Par refroidissement, la solution laisse déposer un solide jaune qui est filtré, lavé à l'aide de tétrachlorure de carbone anhydre puis placé sous pression réduite pendant 3 ou 4 heures.

A partir de 70 cm^3 de TiCl_4 il est possible d'obtenir 3 grammes de TiOCl_2 qui doit être conservé en tubes scellés.

b) Analyses

(	:	Ti	:	Cl	)
(	:	% en masse	:	% en masse	)
(	:		:		)
(	trouvé	:	34,60	:	52,00
(	:	:	:	:	)
(	:		:		)
(	calculé pour TiOCl_2	:	35,53	:	52,60
(	:	:	:	:	)
(	:	:	:	:	)

c) Propriétés physiques

L'oxydichlorure de titane est un solide jaune pulvérulent, mal cristallisé. Il est formé de chaînes Ti-O-Ti . Il est très hygroscopique. Il réagit très rapidement avec l'eau et les alcools. Il est insoluble dans les solvants usuels tels que les hydrocarbures aliphatiques, le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme ou le dichlorométhane. Il se dissout dans les bases de LEWIS : acétone, éther, chlorure d'acétyle, acétonitrile... avec lesquels il réagit pour former des composés d'addition.

d) Spectre d'absorption infrarouge

Le milieu dans lequel est effectué le spectre a une influence sur l'aspect et la position des bandes (tableau n° 35) :

	:	$\nu_{\text{Ti-Cl}}$ cm^{-1}	:	$\nu_{\text{Ti-O}}$ cm^{-1}	:	Autres bandes cm^{-1}
solide seul	:	490 TF	:	865 F	:	
	:	massif	:	massif	:	
solide en suspension dans le nujol	:	475 TF	:	845 F	:	
	:	massif	:	massif	:	
TiOCl_2 en solution dans TiCl_4	:		:	815 F	:	1184 tf
	:		:	pic	:	pic
	:		:	pic	:	1356 tf
	:		:		:	pic

Tableau n° 35 : Principales bandes d'absorption infrarouge de TiOCl_2

e) Etude radiocristallographique

Les diagrammes de poudre de TiOCl_2 sont réalisés à l'aide d'une chambre de DEBYE-SCHERRER de 360 mm de circonférence. La radiation utilisée est la raie K_{α_1} du cuivre :

$$\lambda = 154,18 \text{ pm}$$

Les résultats sont donnés dans le tableau n° 36 :

Il n'y a pas de concordance entre nos résultats et ceux de DEHNICKE (8). Cette divergence subsiste lors de l'étude de la décomposition thermique à 300°C suivant le schéma :



DEHNICKE obtient TiO_2 sous forme d'anatase et nous sous forme de rutile.

Nos Résultats		Résultats de DEHNICKE Fiche ASTM N° 14 - 537	
d_{hkl} (pm)	Intensité	d_{hkl} (pm)	Intensité
744	F	487	50
512	m	330	100
352	m	257,6	75
355,5	F	226,3	25
263,0	m	184,3	75
252,5	tf	158,4	25
187,3	m	151,3	50
182,0	tf	142,6	25
176,1	f	136,0	25
152,4	tf	130,4	25
		125,7	25
		122,9	25
		113,2	50
		109,5	25
		105,5	25
		102,2	50
		97,3	50

Tableau n° 35 : Diagrammes de poudre de $TiOCl_2$

2) Le complexe $TiCl_4, (MeCO)_2O$

a) Préparation

1ère Méthode :

Environ 1 g d'oxydichlorure de titane ($7,4 \cdot 10^{-3}$ mole) est dissous dans 20 cm³ de chlorure d'acétyle. Il faut refroidir le liquide à 0°C avant d'effectuer le mélange pour éviter la formation de composés rouges visqueux. Après élimination du chlorure d'acétyle en excès sous pression réduite à 0°C, le composé attendu cristallise.

2ème Méthode :
.....

Environ 1 g de tétrachlorure de titane ($5,3 \cdot 10^{-3}$ mole) est placé dans 30 cm^3 de chlorure d'acétyle refroidi dans la glace fondante. L'addition de $0,3 \text{ cm}^3$ d'acide acétique ($5,3 \cdot 10^{-3}$ mole) provoque le départ de chlorure d'hydrogène. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, le chlorure d'acétyle est éliminé sous pression réduite à 0°C .

3ème Méthode :
.....

Environ 1 g du composé $\text{TiCl}_3\text{MeCOO}$ forme A ou B ($4,7 \cdot 10^{-3}$ mole) préparés comme le préconise AMAUDRUT (7) est dissous dans un excès de chlorure d'acétyle (30 cm^3) refroidi dans la glace fondante. Le chlorure d'acétyle est ensuite éliminé sous pression réduite à 0°C .

4ème Méthode :
.....

Environ 1 g de TiCl_4 ($5,3 \cdot 10^{-3}$ mole) est dissous dans 40 cm^3 de chlorure d'acétyle maintenu dans la glace fondante. La quantité calculée d'anhydride acétique ($0,5 \text{ cm}^3 - 0,53 \cdot 10^{-3}$ mole) est ajoutée lentement. Dès que cette opération est terminée, le chlorure d'acétyle est éliminé sous pression réduite à 0°C .

REMARQUE : Le seul solvant qui convienne pour préparer $\text{TiCl}_4,(\text{MeCO})_2\text{O}$ est le chlorure d'acétyle. Tous les essais effectués avec d'autres solvants n'ont pas permis d'obtenir ce composé.

Rendement : 100 %.

b) Analyses

(	:	Ti	:	Cl	:	Me CO	)
(	:	% en masse	:	% en masse	:	% en masse	)
(	:		:		:		)
(	:	16,52	:	47,95	:	28,72	)
(	:		:		:		)
(	:		:		:		)
(	:	16,41	:	48,59	:	29,50	)
(	:		:		:		)
(	:		:		:		)

Lorsque le solide est broyé dans le nujol, il commence à se décomposer. Apparaissent alors en particulier un pic fin vers 1810 cm^{-1} , caractéristique de $\nu_{C=O}$ dans MeCOCl , ainsi qu'une bande large vers 1660 cm^{-1} .

e) Etude radiocristallographique

Les paramètres cristallins sont obtenus à partir de clichés de WEISSENBERG et de BUEGER puis vérifiés à l'aide du diffractomètre automatique NONIUS CAD 4. Ils sont affinés par moindres carrés. Le composé cristallise dans le système orthorhombique

$$a = 1203,3 \quad (2) \text{ pm}$$

$$b = 1204,4 \quad (2) \text{ pm}$$

$$c = 749,9 \quad (1) \text{ pm}$$

$$\text{d'où } V = 1,0868 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$$

Les paramètres a et b sont pratiquement égaux. Un diagramme de LAUE a permis de rejeter le système quadratique.

La densité, déterminée par pycnométrie dans le chlorure d'acétyle saturé en $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$, est égale à 1,62. On en déduit que le nombre de motifs par maille est $Z = 4$ et la densité calculée est égale à 1,78.

La mesure des intensités est faite sur le diffractomètre automatique. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes :

- La radiation utilisée est la raie K_α du molybdène : $\lambda = 71,069 \text{ pm}$
- Les mesures sont effectuées pour

$$2,71^\circ < \theta < 39,88^\circ$$

- Balayage :
 - $0 \leq h \leq 21$
 - $0 \leq k \leq 21$
 - $0 \leq l \leq 13$

Les extinctions systématiques correspondent aux deux groupes spatiaux Pnma et $\text{Pna}2_1$.

Après correction de LORENTZ et de polarisation puis moyenne et rejet à 2σ , il est resté 1670 réflexions indépendantes. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Les résultats obtenus dans les cas du groupe $\text{Pna}2_1$ se sont révélés satisfaisants.

Atomes	X	Y	Z	B _{eq}
Ti	0,07268 (6)	0,75000	0,00417 (10)	2,592
Cl ₁	0,24552 (9)	0,75000	0,12448 (15)	3,344
Cl ₂	0,06963 (10)	0,25000	0,20409 (18)	4,572
Cl ₃	0,00720 (8)	0,89079 (8)	0,16214 (13)	4,343
O ₁	0,17586 (26)	0,75000	0,43086 (37)	2,925
O ₂	0,14684 (19)	0,63938 (18)	0,18911 (27)	2,976
C ₁	0,29199 (37)	0,05795 (30)	0,03764 (50)	3,826
C ₂	0,32676 (25)	0,15066 (24)	0,15584 (36)	2,662
H ₁	0,33823 (298)	0,05406 (350)	0,06372 (544)	1,800
H ₂	0,21495 (332)	0,07507 (336)	0,02155 (560)	1,800
H ₃	0,31820 (314)	0,00553 (332)	0,09638 (495)	1,800

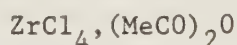
Atomes	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
Ti	48,29 (49)	46,74 (47)	100,73 (113)	0,00	7,39 (66)	0,000
Cl ₁	56,52 (73)	63,57 (80)	136,48 (191)	0,00	- 12,65 (100)	0,000
Cl ₂	51,03 (77)	119,16 (139)	170,98 (255)	0,00	- 12,54 (117)	0,000
Cl ₃	85,63 (72)	71,36 (70)	174,73 (167)	21,96 (58)	16,82 (90)	- 23,05 (85)
O ₁	69,33 (240)	43,23 (185)	100,10 (460)	0,00	3,71 (300)	0,00
O ₂	70,61 (168)	40,81 (127)	109,75 (326)	- 1,43 (120)	8,43 (201)	0,3 (100)
C ₁	94,98 (330)	48,63 (208)	140,30 (580)	- 8,24 (223)	- 12,55 (367)	- 18,30 (300)
C ₂	52,70 (186)	42,99 (163)	108,36 (430)	1,40 (150)	4,23 (240)	- 4,6 (230)

Tableau n° 38 : Coordonnées fractionnaires et facteurs d'agitation thermique
dans la molécule $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$
 $\beta_{ij} \cdot 10^4$ et $B_{eq} \cdot 10^{-4}$ en pm^2

La résolution de la structure est réalisée en deux étapes :

Les méthodes directes (MULTAN) ont permis de placer les atomes de titane et les atomes de chlore. Les atomes d'oxygène n'apparaissent pas clairement. Une synthèse FOURRIER - différence a permis de placer les atomes d'oxygène ainsi que les atomes de carbone. Les seules données cristallographiques ne permettent pas de situer les atomes d'hydrogène. Leur position est déterminée par un calcul géométrique pour des positions idéales. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température, est effectué par moindres carrés, à l'aide du programme SFL 5. Le schéma de pondération utilisé est $w = (w_c^{-1} + p^2 |F_o|^2)^{-1}$, où w_c est le poids du comptage statistique. La valeur de la pondération de IBERS P est prise égale à 0,05 afin que la variation de $w (|F_o| - |F_c|)^2$ en fonction de $|F_o|$ soit la plus proche possible de l'unité. Après les corrections d'extinction secondaire, l'affinement conduit ainsi à un facteur $R = 0,061$ ($R_w = 0,088$). Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le tableau n° 38.

3) Le complexe tétrachlorure de zirconium, anhydride acétique



a) Préparation

6,2 cm³ d'anhydride acétique ($6,5 \cdot 10^{-3}$ mole) sont ajoutés lentement à une solution de 1,5 g ($6,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de tétrachlorure de zirconium dans 30 cm³ de chlorure d'acétyle à 0°C. Dès que cette opération est terminée, le chlorure d'acétyle en excès est éliminé sous pression réduite à 0°C. On recueille le composé attendu sous forme solide.

Rendement : 100 %.

b) Analyses

	:	Cl	:	MeCO
	:	% en masse	:	% en masse
-----	:		:	
Trouvé	:	41,5	:	25,0
-----	:		:	
Calculé	:	42,2	:	25,87
pour $\text{ZrCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$	:		:	
	:		:	
	:		:	

c) Propriétés physiques

Le composé $\text{ZrCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$ est un solide blanc, très hygroscopique. Sa solution dans le chlorure d'acétyle est plus stable que celle du complexe analogue du titane. Il se décompose dans les alcanes, le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane, le chloroforme, ou le benzène.

d) Spectre d'absorption infrarouge (tableau n° 39)

Nombre d'ondes cm^{-1}	:	Intensité
366	:	TF
420	:	m
515 large	:	m
548	:	m
567	:	f
612	:	mf
642 large	:	m
702	:	m
938	:	mf
1020 large	:	F
1045	:	f
1158	:	F
1250 large	:	f
1369	:	f
1405 large	:	f
1750 large	:	F
1795 large	:	f
1870 large	:	f
2920	:	f

Tableau n° 39 : Principales bandes d'absorption
infrarouge de $\text{ZrCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$

e) Etude cristallographique

Le composé $\text{ZrCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ que nous avons préparé se présente sous forme d'une poudre cristallisée. Les résultats du diagramme de poudre comparés à ceux du composé $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ (figure 12) révèlent que les composés sont isostructuraux.

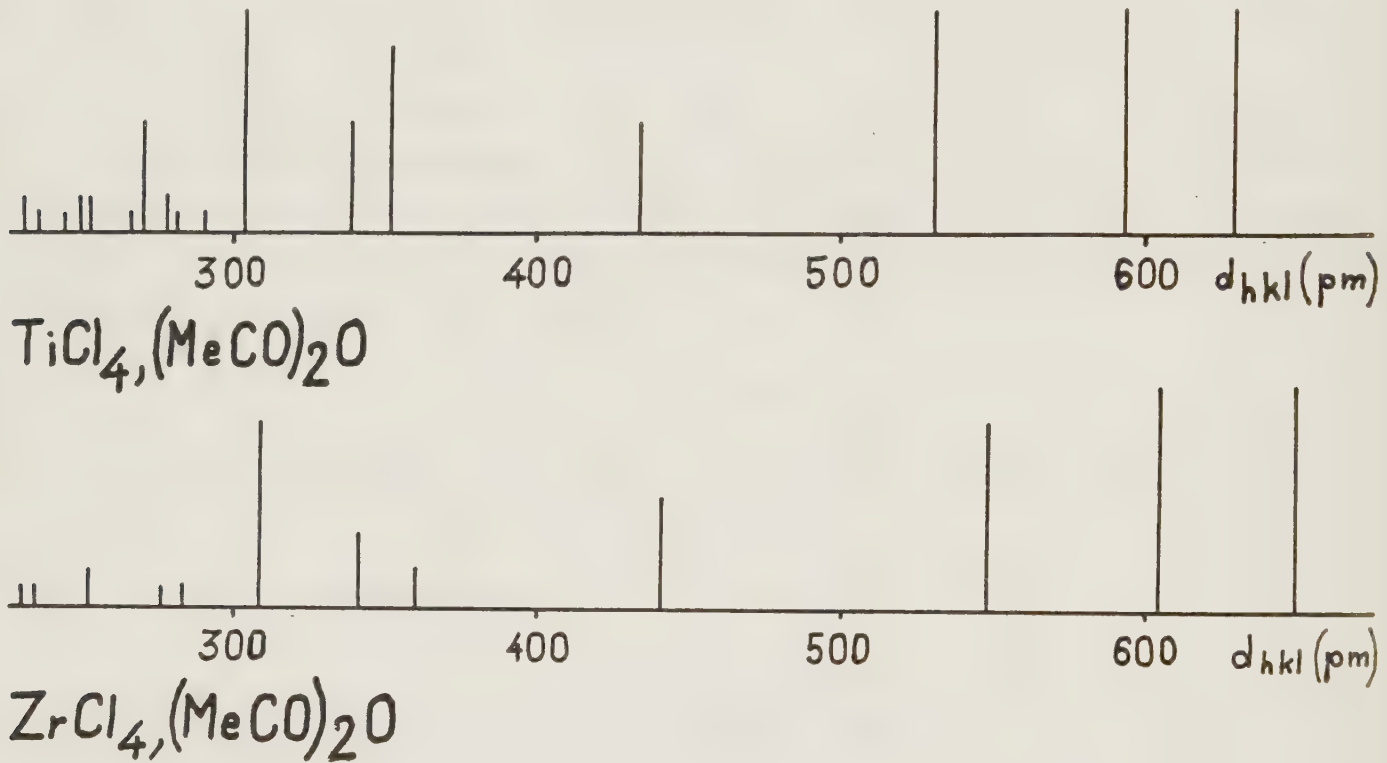


Figure 12 - Diagrammes de poudre

CHAPITRE IV

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE SUR LES CHLORURES D'ANTIMOINE (V)
DE TANTALE (V) ET DE NIOBIUM (V)

I - INTRODUCTION

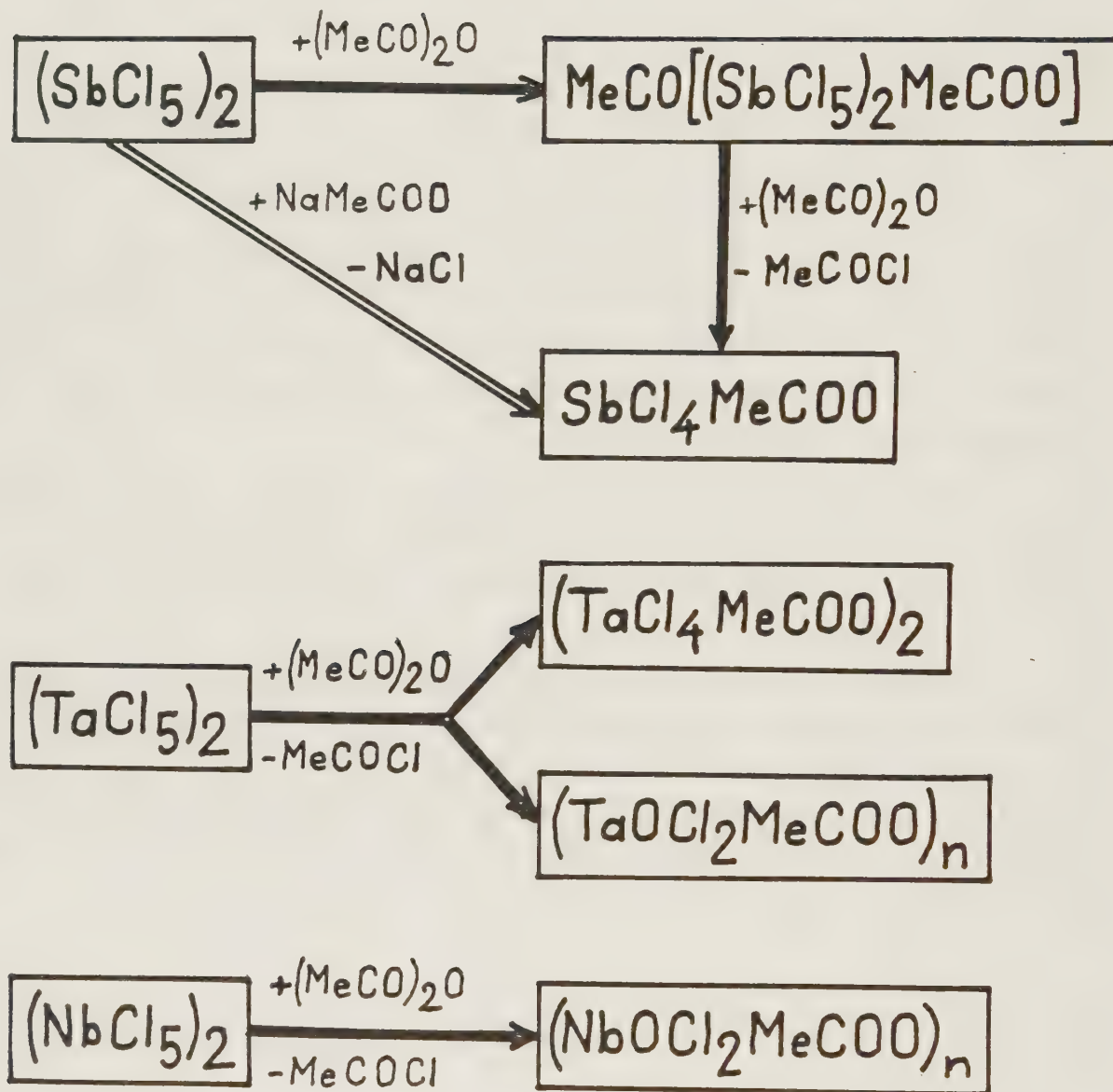
L'action de l'anhydride acétique sur les chlorures d'antimoine (V), du tantale (V) et de niobium (V) est réalisée dans le but de préciser la stabilité des complexes de l'anhydride et d'étudier leur transformation en acétato-complexes et en chlorure d'acétyle.

Les solides $\text{TaCl}_4\text{MeCOO}$ et $\text{TaOCl}_2\text{MeCOO}$ sont décrits dans le chapitre I et le composé $\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$ dans le chapitre II. L'acétato-complexe $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$ est préparé par NERDEL et BURGHARDT (94) par action de l'acétate de sodium sur le chlorure d'antimoine (V). LABER et SCHMIDT préparent ainsi plusieurs composés du type SbCl_4RCOO par cette même méthode (95) ; ce sont des solides moléculaires, cristallisés et monomères en solution benzénique. Des complexes d'addition de SbCl_5 avec les acides acétique, propionique, butyrique sont mis en évidence par des mesures de viscosité (96).

Les auteurs proposent la formule générale : $\text{SbCl}_5, 2 \text{RCOOH}$ pour ces complexes qui se dissocieraient partiellement en $\text{SbCl}_5\text{RCOO}^-$ et RCOOH_2^+ . SUSZ et coll. (97) isolent les composés $\text{SbCl}_5, \text{RCOOH}$ avec $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, pMeC_6H_4 et 2, 4, 6 - $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

La structure du complexe $\text{SbCl}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ établie par WEISS et coll. (98) montre que le chlorure d'acide est bien coordonné par l'atome d'oxygène comme le suggèrent SUSZ et coll. (93) dans le solide $\text{TiCl}_4, \text{MeCOCl}$. Les structures établies par WEISS et coll. (98) prouvent par contre que les chlorures d'acétyle, ou de propionyle forment avec le chlorure d'antimoine (V), des composés ionique du type : $\text{RCO}[\text{SbCl}_6]$.

II - RESULTATS



LABER et SCHMIDT (95)



Nos résultats

1) Etude du composé $\text{MeCO}[(\text{SbCl}_5)_2 \text{MeCOO}]$

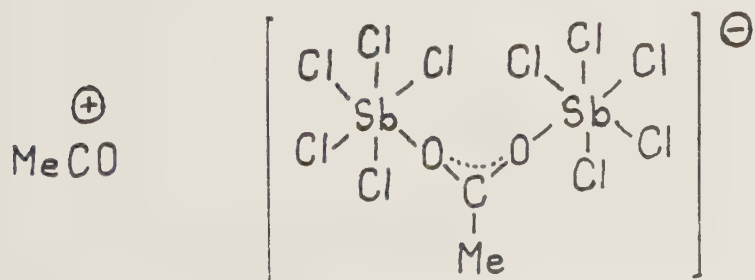
L'analyse chimique indique qu'il y a une mole d'anhydride acétique fixée pour deux moles de SbCl_5 .

Le spectre d'absorption infrarouge du solide (voir partie expérimentale) ne présente pas de bande vers 1750 cm^{-1} qui serait attribuable à de l'anhydride acétique complexé (voir chapitre III). Par contre, vers 2300 cm^{-1} apparaît une bande attribuable à $\nu_{\text{C=O}}$ de CH_3CO^+ (93). Vers 1475 et 1405 cm^{-1} apparaissent des bandes larges dues à $\nu_{\text{C=O}}$ du groupement acétate. Cette valeur assez basse des nombres d'ondes pour des vibrations ν_{CO} se retrouve dans le composé $\text{TiCl}_3\text{MeCOO}$ forme B (ν_{CO} entre 1500 et 1350 cm^{-1}) (7) pour lequel nous avons envisagé l'existence de groupements acétate en pont et dans le complexe $\text{Re}_2(\text{MeCOO})_2\text{Me}_2\text{Cl}_2$, Me_2SO (ν_{CO} entre 1490 et 1350 cm^{-1}) dont l'étude radiocristallographique montre que les groupements acétate sont en pont (40). Vers 340 et 380 cm^{-1} apparaissent des bandes d'absorption attribuables aux vibrations des liaisons Sb-Cl . SbCl_5 pur présente une bande vers 399 cm^{-1} (99).

L'étude conductimétrique serait en accord d'après GEARY (100) avec la présence d'un électrolyte de type 2 : 1 (voir partie expérimentale). En fait il est probable qu'en solution dans le nitrométhane, la décomposition suivante ait lieu :



La conductivité molaire ($130 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$) serait la somme de la conductivité molaire de $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$ ($\approx 31 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$, voir partie expérimentale) et de la conductivité molaire de $\text{MeCO}[\text{SbCl}_6]$ ($\approx 99 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$). Le spectre d'absorption infrarouge du solide ne correspondant pas à celui d'un mélange de $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$ et de MeCO SbCl_6 . Nous proposons pour le précipité la structure suivante :

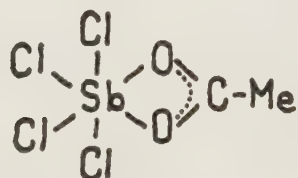


2) Etude du composé $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$

Le spectre d'absorption infrarouge de ce solide ne renferme pas de bande d'absorption vers 1750 cm^{-1} (donc pas de $\text{C}=\text{O}$ d'anhydride acétique complexé) ni à 2300 cm^{-1} attribuable à $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de MeCO^+ . Par contre, des massifs apparaissent à 1700 et 1540 cm^{-1} sans doute dus aux vibrations des liaisons CO dans le groupement acétate. Plusieurs bandes apparaissent en-dessous de 400 cm^{-1} , dont certaines peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons SbCl (en particulier la bande située à 382 cm^{-1}). Le résultat de la conductimétrie indique que le composé est sous forme moléculaire.

L'étude cryométrique montre que le complexe est monomère en solution benzénique. Ceci est en accord avec les résultats de LABER et SCHMIDT (95).

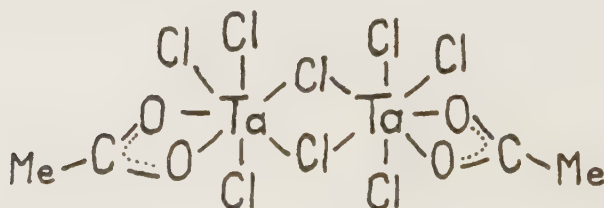
Le solide aurait donc la structure suivante :



Dans le spectre infrarouge, les absorptions $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ sont différentes de celles enregistrées pour le composé $\text{MeCO}[(\text{SbCl}_5)\text{MeCOO}]$. Ceci est un argument en faveur de la structure différente des groupements acétate dans ces deux solides.

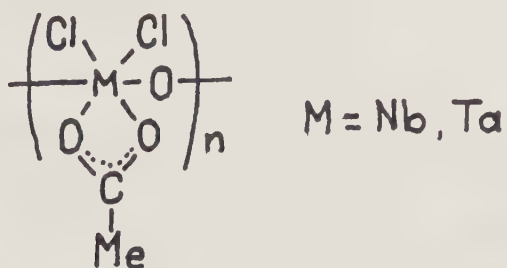
3) Les composés obtenus par action de l'anhydride acétique sur TaCl_5 ou NbCl_5

Par action d'une mole d'anhydride acétique pour une mole de TaCl_5 , nous avons isolé le complexe $(\text{TaCl}_4\text{MeCOO})_2$ décrit précédemment au chapitre I. Nous rappelons la structure proposée pour ce solide :



L'action de deux moles d'anhydride acétique pour une mole de TaCl_5 ou de NbCl_5 conduit à la formation des composés MCl_2MeCOO (avec $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$).

Ces complexes ont déjà été décrits respectivement dans les chapitres I et II avec comme structure proposée :



III- DISCUSSION ET CONCLUSION

L'anhydride acétique paraît se comporter de façon différente lorsqu'on passe des chlorures des éléments du groupe IV à ceux du groupe V.

Avec TiCl_4 et ZrCl_4 il y a dans un premier temps, complexation de la molécule d'anhydride acétique, ceci n'étant possible qu'en présence de chlorure d'acétyle. Les complexes obtenus sont peu stables, ainsi $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2^0$ libère facilement MeCOCl et se transforme en $\text{TiCl}_3\text{MeCOO}$.

Avec les chlorures des éléments du groupe V, nous n'avons pas isolé de composés renfermant de l'anhydride complexé, même en opérant en présence de chlorure d'acétyle. Par contre, nous avons isolé un composé intermédiaire très intéressant : $\text{MeCO}[(\text{SbCl}_5)_2\text{MeCOO}]$ qui montre que l'évolution du composé correspondant à la fixation d'une molécule d'anhydride se fait avec libération de cations acétylium. Nous avons pressenti l'importance de ces cations dans les réactions étudiées dans le chapitre III.

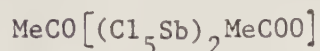
L'action d'une mole d'anhydride acétique pour une mole de SbCl_5 ou de TaCl_5 provoque ensuite l'élimination du chlorure d'acétyle. Des cristaux correspondant à la forme MCl_4MeCOO sont obtenus par évaporation du liquide. Le complexe $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$ est monomère en solution benzénique alors que $\text{TaCl}_4\text{MeCOO}$ est dimère dans le même milieu. Signalons que le composé $\text{NbCl}_4\text{MeCOO}$ n'a pas été obtenu ni par action de l'acide acétique, ni par action de l'anhydride acétique sur NbCl_5 .

L'addition de deux moles d'anhydride acétique pour une mole de TaCl_5 ou de NbCl_5 conduit après élimination de chlorure d'acétyle aux solides $(\text{MOCl}_2\text{MeCOO})_n$ ($M = \text{Ta}$ ou Nb), déjà préparés par action de l'acide acétique sur TaCl_5 ou NbCl_5 .

L'anhydride acétique réagit de façon analogue avec les différents chlorures métalliques que nous avons choisis. Ses composés d'addition sont peu stables et se décomposent pour donner des acétato-complexes, mais aussi des cations acétylium qui réagissent avec les atomes de chlore des composés, pour former du chlorure d'acétyle. La variété des composés isolés au cours de notre étude ne dépend que du caractère particulier de chaque chlorure métallique.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

1) Le μ -acétato bis (pentachloroantimoniate) d'acétylium



a) Préparation

L'addition de $0,75 \text{ cm}^3$ d'anhydride acétique ($7,29 \cdot 10^{-3}$ mole) à 2 cm^3 de pentachlorure d'antimoine ($15,6 \cdot 10^{-3}$ mole) en solution dans 50 cm^3 de tétrachlorure de carbone provoque la formation d'un précipité qui est immédiatement filtré, lavé au tétrachlorure de carbone et placé sous pression réduite pendant trois heures.

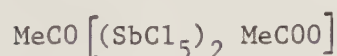
Rendement : 100 %.

b) Analyses

Seuls les éléments chlore et antimoine sont dosés :

L'élément chlore ne peut pas être dosé directement après hydrolyse par simple addition de nitrate d'argent. Il faut opérer dans l'acide sulfurique 6 N en présence d'une quantité connue de cations argent. Après une journée, les cations argent en excès sont dosés par potentiométrie à l'aide d'une solution titrée d'acide chlorhydrique. La méthode de dosage de l'antimoine est indiquée, page 5 .

Résultats



		Sb	Cl
Calc.	%	34,77	50,60
Trouvé	%	34,29	51,97

c) Propriétés physiques

Le composé $\text{MeCO}[(\text{SbCl}_5)_2\text{MeCOO}]$ est un solide blanc qui se décompose par chauffage vers 120°C . Il est hygroscopique et insoluble dans le tétrachlorure de carbone. Il se dissout dans le nitrométhane.

d) Spectre d'absorption infrarouge (tableau n° 40)

Nombre d'ondes cm ⁻¹	Intensité
2930	f
2870	tf
2300	f
1475	m large
1405	F large
1318	m
1140	m large
1050	f
1005	F large
920	tf
895	tf
730	m large
630	mf
520	tf
380	F
340	TF

Tableau n° 40 : Spectres d'absorption infrarouge
de MeCO[(SbCl₅)₂MeCOO]

e) Conductimétrie

La mesure conductimétrique est effectuée en solution dans le nitrométhane à une concentration d'environ 10⁻³ mole.l⁻¹. La masse molaire supposée est 700,2 pour la formule MeCO[(SbCl₅)₂MeCOO]. La mesure est effectuée à l'aide d'un conductimètre CD 7 N Tacussel. La fréquence utilisée est de 1000 Hz. Dans ces conditions $\Lambda \approx 130 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$. Cette valeur est probablement supérieure à la valeur réelle à cause d'une légère hydrolyse possible du composé. GEARY (100) admet que la conductivité molaire d'un électrolyte de type 1:1 en solution dans le nitrométhane est comprise entre 60 et 115 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$ et entre 115 et 250 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$ pour un électrolyte de type 2:1.

2) Le tétrachloroacétatoantimoine (V) $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$

a) Préparation

L'addition de $1,60 \text{ cm}^3$ d'anhydride acétique ($15,6 \cdot 10^{-3}$ mole) à une solution renfermant 2 cm^3 de pentachlorure d'antimoine ($15,6 \cdot 10^{-3}$ mole) dans le tétrachlorure de carbone (50 cm^3) provoque dans un premier temps la formation d'un précipité (voir ci-dessus) qui se redissout après une minute. La solution obtenue est concentrée sous pression réduite. Le liquide éliminé est condensé dans un piège à azote liquide. Son spectre infrarouge correspond à celui d'un mélange de chlorure d'acétyle et de tétrachlorure de carbone. Des cristaux apparaissent finalement. Ils sont lavés avec un peu d'éther de pétrole et placés sous pression réduite pendant 3 à 4 heures. Rendement : 100%.

b) Analyse



	Sb	Cl
Calc. %	33,73	43,95
Trouvé %	37,90	43,58

c) Propriétés physiques

Le composé se présente sous forme de cristaux blancs (F. 64°C) très sensibles à l'humidité. Il est soluble dans l'éther de pétrole, le benzène, le tétrachlorure de carbone et le nitrométhane.

d) Spectre d'absorption infrarouge (tableau n° 41)

Nombre d'ondes cm ⁻¹	:	Intensité
2930	:	f
2860	:	tf
1530	:	m large
1470	:	F
1435	:	m large
1400	:	m
1050	:	f
1022	:	m
780	:	f
735	:	f
720	:	F
673	:	f
632	:	mf
470	:	f
382	:	TF
340	:	f
300	:	f
258	:	F

Tableau n° 41 : Principales bandes d'absorption infrarouge
du composé $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$

e) Cryométrie

Les mesures sont effectuées dans le benzène. L'appareillage utilisé est du même type que celui décrit page 6 . L'étalonnage est effectué avec du naphtalène. Les résultats sont présentés dans les tableaux n° 42 et n° 43.

La présence de formes monomères pour $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$ est confirmée.

(	$m_o \cdot 10^2$	:	ΔL	:	Q	)
(		:	en mm	:		)
(		:		:		)
(	3,299	:	34,5	:	1046	)
(		:		:		)
(	5,873	:	62	:	1056	)
(		:		:		)
(	6,597	:	69	:	1046	)
(		:		:		)

Tableau n° 42 : Etalonnage de l'appareil de cryométrie
à l'aide de naphthalène

(	$m_o \cdot 10^2$	:	ΔL	:	Q	)
(		:	en mm	:		)
(		:		:		)
(		:		:		)
(	1,634	:	17,2	:	1052	)
(		:		:		)
(	1,819	:	19	:	1044	)
(		:		:		)
(	3,268	:	34,2	:	1047	)
(		:		:		)
(	6,535	:	68	:	1040	)
(		:		:		)

Tableau n° 43 : Résultats cryométriques de solutions benzéniques
de $SbCl_4MeCOO$

f) Conductimétrie

La mesure est effectuée à une concentration de $4,3 \cdot 10^{-3}$ mole.l⁻¹ dans le nitrométhane (comme précédemment). La conductivité molaire Λ est égale à $30,8 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1}$. La masse molaire retenue 322,7 correspond à celle du monomère $SbCl_4MeCOO$.

Il s'agit d'un composé moléculaire qui se dissocie très partiellement dans le nitrométhane.

g) Spectre R.M.N

Le spectre R.M.N. ¹H du solide, en solution dans le tétra-chlorure de carbone, est enregistré à l'aide d'un appareil "HITACHI PERKIN-ELMER" R 24 A à 60 MHz.

Il ne comporte effectivement qu'un seul pic situé à 2,5 ppm par rapport au TMS. Ce pic correspond aux protons du groupement CH₃.

3) L'acétatotétrachlorotantale $\text{TaCl}_4\text{MeCOO}$

a) Préparation

L'action de 1 cm^3 ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole) d'anhydride acétique sur $4,25 \text{ g}$ ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole) de pentachlorure de tantale en présence de 50 cm^3 de benzène conduit à une solution jaune. Des cristaux blancs se déposent par élimination du liquide sous pression réduite. Le spectre infrarouge de ce liquide condensé permet d'identifier le chlorure d'acétyle en présence de benzène. Rendement : 100 %.

b) Analyse

Elle correspond au composé $\text{TaCl}_4\text{MeCOO}$ déjà décrit dans le chapitre I.

$\text{TaCl}_4\text{MeCOO}$		Cl	MeCOO
Calc.	%	40,54	16,87
Trouvé	%	40,3	16,5

4) L'acétatodichlorooxotantale $\text{TaOCl}_2\text{MeCOO}$

a) Préparation

L'action de $1,45 \text{ cm}^3$ ($1,52 \cdot 10^{-2}$ mole) d'anhydride acétique sur $2,94 \text{ g}$ ($0,76 \cdot 10^{-2}$ mole) de pentachlorure de tantale en présence de 50 cm^3 de benzène provoque la dissolution totale de TaCl_5 . L'évaporation du liquide sous pression réduite conduit à une masse visqueuse puis à un produit solide. Rendement : 100 %.

b) Analyse

Elle correspond au composé $\text{TaOCl}_2\text{MeCOO}$, déjà décrit dans le chapitre I.

$\text{TaOCl}_2\text{MeCOO}$		Cl	MeCOO
Calc.	%	20,04	16,67
Trouvé	%	19,8	16,5

5) L'acétatodichlorooxoniobium $\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$

a) Préparation

L'action de 2 cm^3 ($2,14 \cdot 10^{-2}$ mole) d'anhydride acétique sur $2,89 \text{ g}$ ($1,07 \cdot 10^{-2}$ mole) de NbCl_5 placés dans 50 cm^3 de benzène conduit à une solution. L'addition de tétrachlorure de carbone provoque la précipitation d'un solide jaune qui est filtré et placé sous pression réduite pendant 3 à 4 heures.

Remarque : L'action d'une mole d'anhydride acétique pour une ou deux moles de NbCl_5 en solution dans le benzène ou le chlorure d'acétylène ne conduit pas à un composé pur.

b) Analyse

Elle correspond au composé $\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$ déjà décrit dans le chapitre II.

$\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$	Cl	MeCOO
Calc. %	29,70	24,70
Trouvé %	28,9	24,20

En ce qui concerne les composés $\text{TaCl}_4\text{MeCOO}$ et $\text{TaOCl}_2\text{MeCOO}$ d'une part et $\text{NbOCl}_2\text{MeCOO}$ d'autre part, leurs caractères physiques sont présentés respectivement dans les chapitres I et II.

CHAPITRE V

ESSAIS D'INTERPRETATION DES REACTIONS OBSERVEES.

PROPOSITIONS DE MECANISMES REACTIONNELS

I - INTRODUCTION

L'importance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS en chimie organique a incité de nombreux chercheurs à étudier son mécanisme. Nous porterons plus particulièrement notre attention sur les réactions d'acylation des composés organiques par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique en présence de chlorure d'aluminium. Des réactions d'isomérisation et d'échanges dans les hydrocarbures effectuées en présence de réactifs acides apparaissent comme des cas particuliers de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (92 a). A la lumière de ces mécanismes, nous tenterons d'expliquer les réactions dans lesquelles interviennent MeCOCl , $(\text{MeCO})_2\text{O}$ et MeCOO^- . Nous essaierons d'étendre nos conclusions aux réactions faisant intervenir les espèces POCl_3 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ et PO_2Cl_2^- . Nous proposerons ensuite une explication pour les réactions observées lors de l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les alcanato-complexes.

II - RAPPELS CONCERNANT LE MECANISME DES REACTIONS DE FRIEDEL ET CRAFTS

1) Les réactions d'acylation

Les réactions d'acylation des composés organiques aromatiques se font par action de chlorure d'acide RCOCl ou d'anhydride $(\text{RCO})_2\text{O}$. Le catalyseur le plus utilisé est le chlorure d'aluminium. Il est admis que l'étape initiale de la réaction est la complexation du chlorure d'acide ou de l'anhydride par le chlorure d'aluminium (101). Les complexes formés ont tendance à se dissocier pour donner naissance en particulier aux cations acylium (102) comme l'indique le schéma I.

Le mécanisme des réactions d'acylation n'est pas parfaitement élucidé. Il est malgré tout évident que c'est un mécanisme complexe faisant intervenir plusieurs espèces catalytiques :

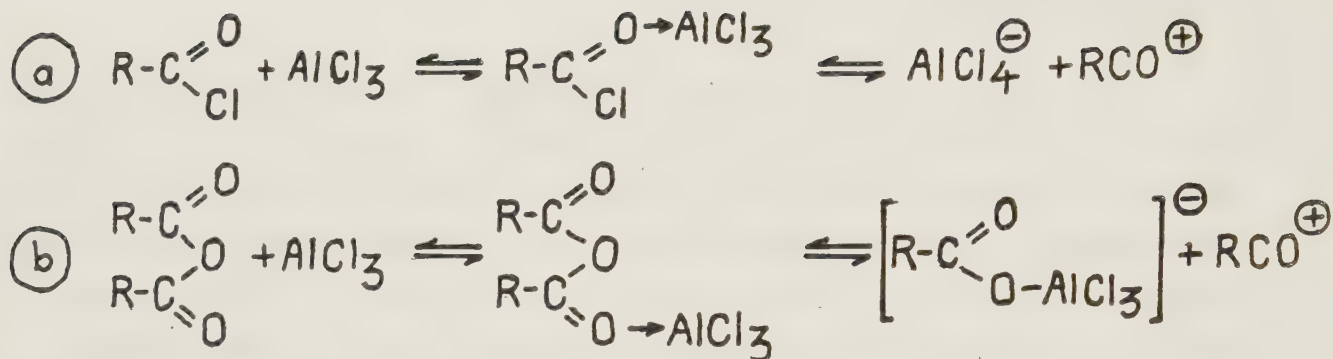
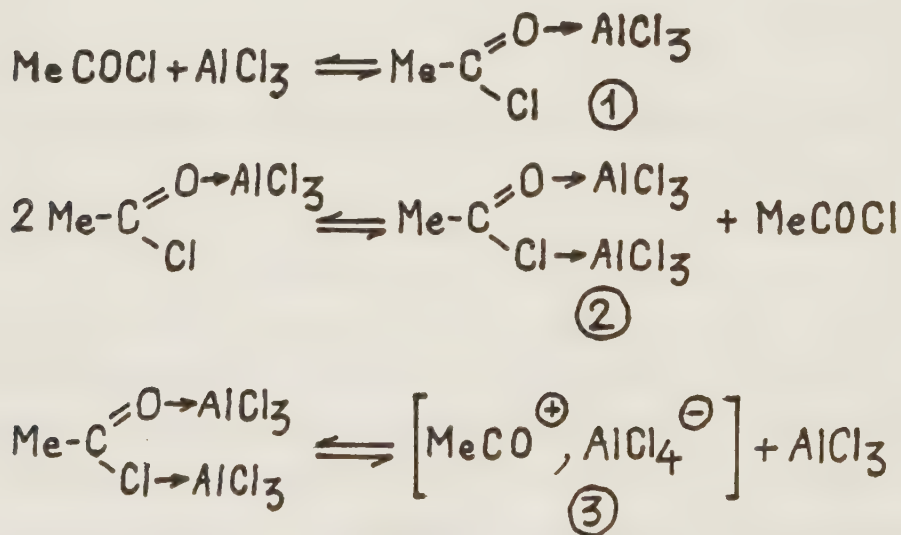


Schéma I : Etape initiale des réactions d'acylation de FRIEDEL et CRAFTS.

a) Les équilibres du schéma I ne sont pas les seuls à envisager. Nous présentons ci-dessous la première étape du mécanisme proposé par DORE (103).



Les espèces 1, 2 et 3 sont capables de réagir avec l'hydrocarbure ArH pour former une cétone complexée :

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$$

et du chlorure d'hydrogène.

b) De nombreux autres acides de LEWIS sont des catalyseurs de FRIEDEL et CRAFTS (104). Les plus mous forment des complexes avec les hydro-

carbures aromatiques, ce qui complique encore le mécanisme de la réaction.

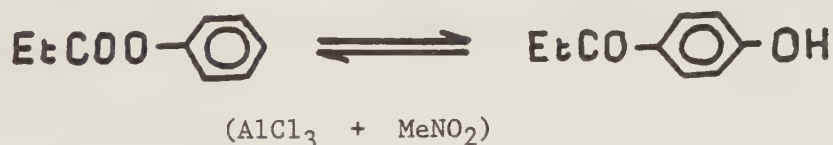
c) Tous les halogénures d'acides ne se comportent pas de la même façon, ce qui signifie que les mécanismes prédominants ne sont pas toujours les mêmes.

d) De toutes façons, c'est la charge positive portée par le carbone du groupement RCO qui permet l'interaction avec le noyau aromatique. Il y a formation d'un complexe π qui évolue vers un complexe σ .

e) Dans les mécanismes réactionnels que nous proposons, nous écrirons $R-C=O^+$, même si c'est le dipôle complexe $(R-\overset{+}{C}=O \cdots MCl_n^-)$ qui intervient.

2) Exemple d'une réaction d'isomérisation :

Du propionate de phényle dissous dans le nitrométhane en présence de chlorure d'aluminium conduit après quelques jours à un mélange d'acyl-4-phénol et de propionate de phényle (réaction de FRIES).



Les faits expérimentaux établissent que la réaction de FRIES comporte un petit nombre d'étapes élémentaires. De nombreuses observations sont en faveur d'une attaque électrophile intermoléculaire. (104, 105).

De même que la réaction d'acylation, ces réactions d'échanges ou d'isomérisation interviennent sous l'effet d'un catalyseur acide qui donne naissance à une espèce A active (dans ce cas RCO^+ mais qui peut être R^+ , D^+ ...).

Remarque : Les produits réactionnels peuvent former, avec le catalyseur, des complexes isolables.

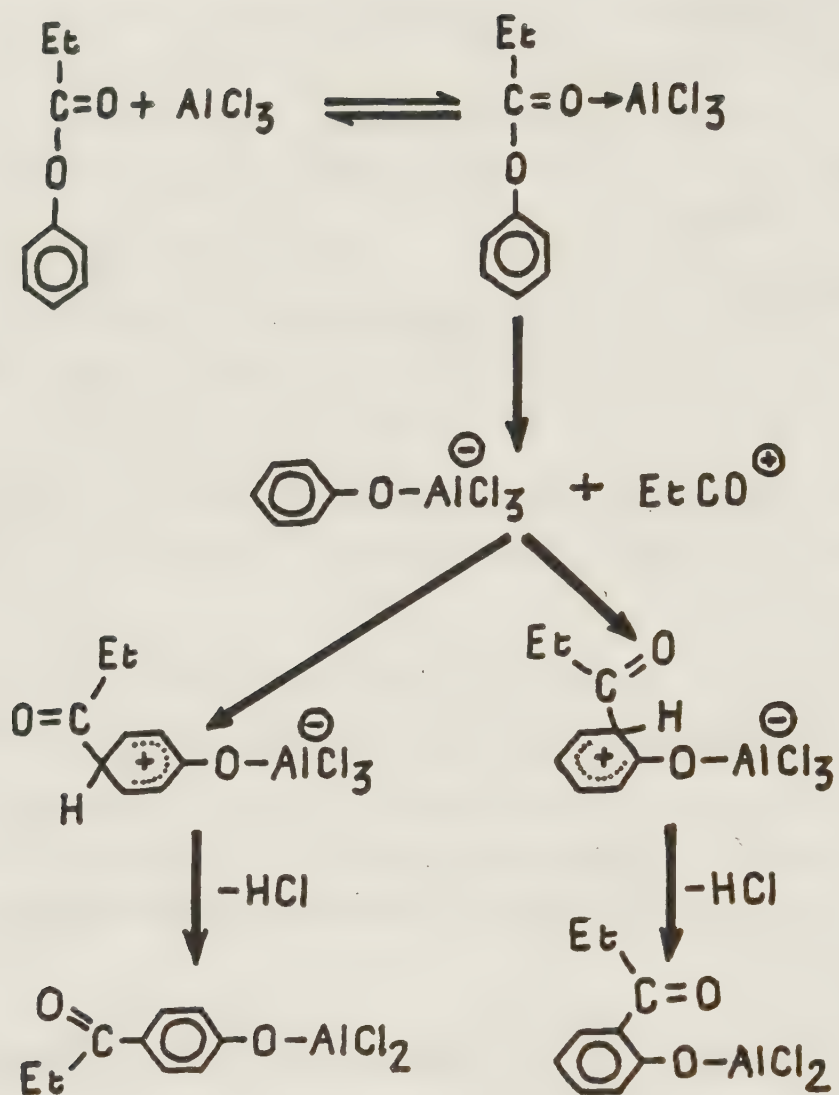


Schéma II : Mécanisme de la réaction de FRIES (105 b)

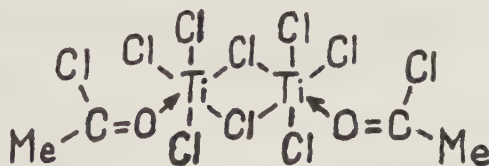
III - REACTIONS DANS LESQUELLES INTERVIENNENT MeCOCl , $(\text{MeCO})_2\text{O}$ et MeCOO^-

Les réarrangements et les réactions d'échanges signalés dans les chapitres précédents laissent prévoir l'importance du cation acétylium.

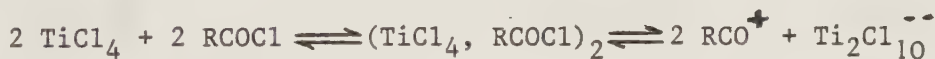
1) Cas des composés du titane (IV)

a) $\text{TiCl}_4, \text{MeCOCl}$

Des cations acétylium sont observés par SUSZ et coll. (93b) dans le complexe $\text{TiCl}_4, \text{MeCOCl}$ à l'état liquide. Par comparaison avec la structure du composé $(\text{TiCl}_4, \text{POCl}_3)_2$ établie par radiocristallographie (106) nous proposons pour le composé solide la structure suivante :



L'étude infrarouge montre que le chlorure d'acide RCOCl est bien coordonné par l'atome d'oxygène. Lorsque le complexe est fondu, une bande attribuée à ν_{CO} du cation acétylium apparaît vers 2195cm^{-1} dans le spectre infrarouge, mais la présence d'une bande à 1715cm^{-1} correspondant à ν_{CO} de MeCOCl complexé indique que tout le complexe n'est pas dissocié. On peut résumer ceci par des schémas identiques au schéma I du mécanisme de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, TiCl_4 remplaçant AlCl_3 :



Ceci est en accord avec les propriétés catalytiques du tétrachlorure de titane dans les réactions d'acylation (75).

b) $\text{TiOCl}_2 - \text{TiCl}_3\text{MeCOO}^- - \text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$

Le composé d'addition (III,1) du chlorure d'acétyle avec l'oxydichlorure de titane n'est pas isolé. Il évolue de façon irréversible vers le composé (III,2) .

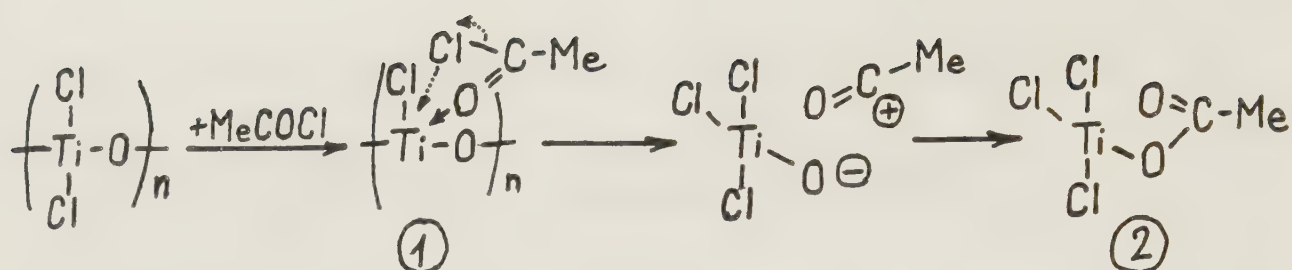


Schéma III : Mécanisme de l'action du chlorure d'acétyle sur l'oxydichlorure de titane.

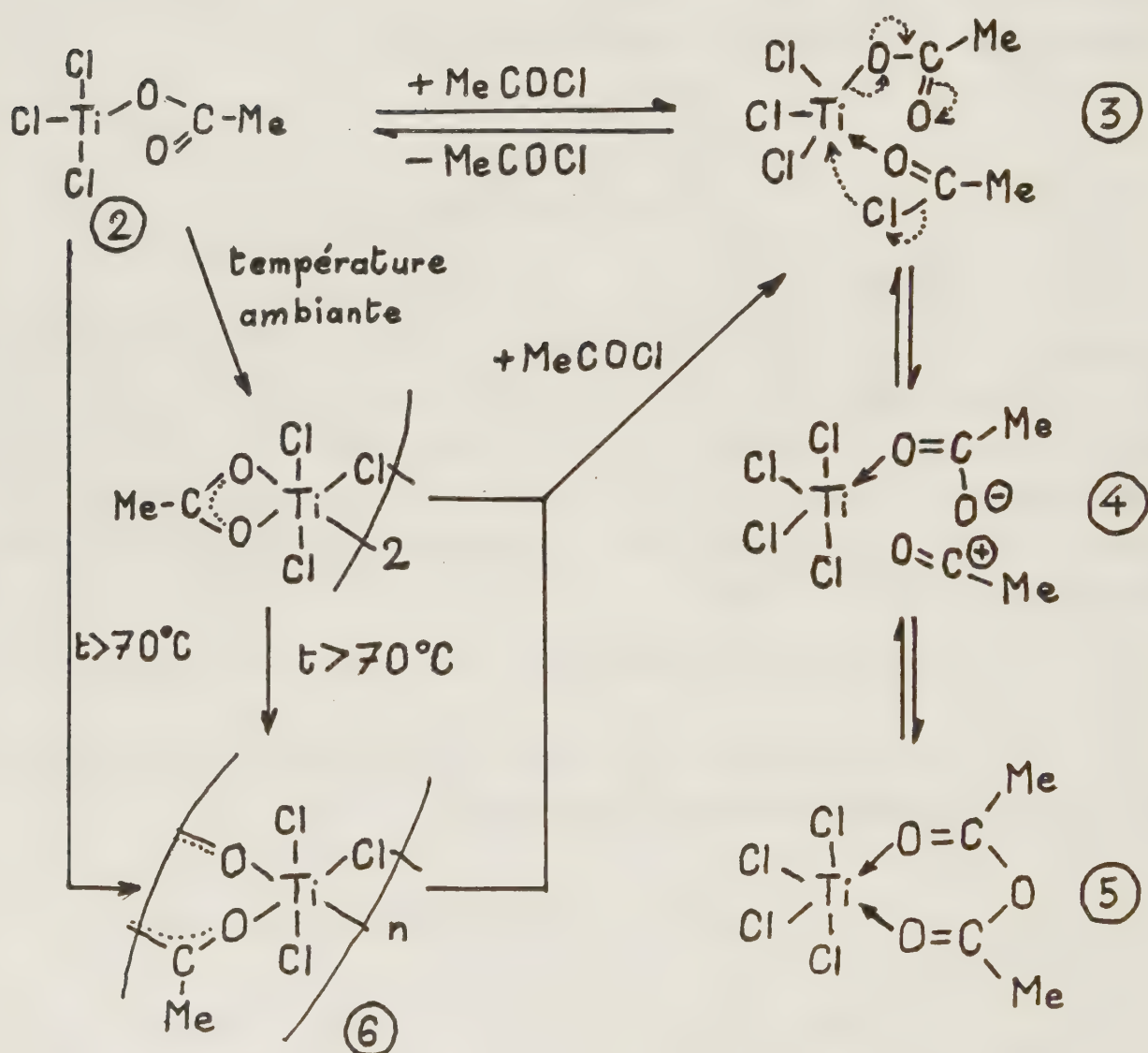


Schéma IV : Mécanisme proposé pour les transformations
 $\text{TiCl}_3\text{MeCOO} + \text{MeCOCl} \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$

Cette suite de réactions est comparable à l'étape initiale des réactions de FRIEDEL et CRAFTS, mais elle n'est pas réversible, car l'anion complexe TiCl_3O^- peut réagir avec les cations acétylium pour former des anions acétate complexés. L'oxydichlorure de titane n'est pas régénéré. TiOCl_2 n'est donc pas un catalyseur pour les réactions d'acylation de FRIEDEL et CRAFTS par le chlorure d'acétyle.

En présence d'un excès de chlorure d'acétyle, le composé (III,2) ne se dimérise pas et évolue vers la formation des complexes (IV, 3), (IV,4) et (IV,5). L'espèce (IV,4) est très voisine du composé ionique $\text{MeCO}[(\text{SbCl}_5)_2 \text{MeCOO}]$ que nous avons préparé (chapitre IV). Le complexe (IV,5) est isolé dans le cas du titane et du zirconium. Un argument complémentaire en faveur de notre proposition réside dans le fait que l'espèce (IV,5) chauffée à 70°C redonne (IV,2) après élimination de MeCOCl . A cette température (IV,2) se polymérise en (IV,6) qui a été isolé. Ce dernier, par action de MeCOCl , redonne les espèces (IV,3), (IV,4) puis (IV,5). (chapitre III).

Conséquences :

a) En raison de la réversibilité des réactions présentées, ci-dessous, nous pouvons proposer une réaction d'acylation par MeCOCl en utilisant $\text{TiCl}_3\text{MeCOO}$ comme catalyseur (figure 13).

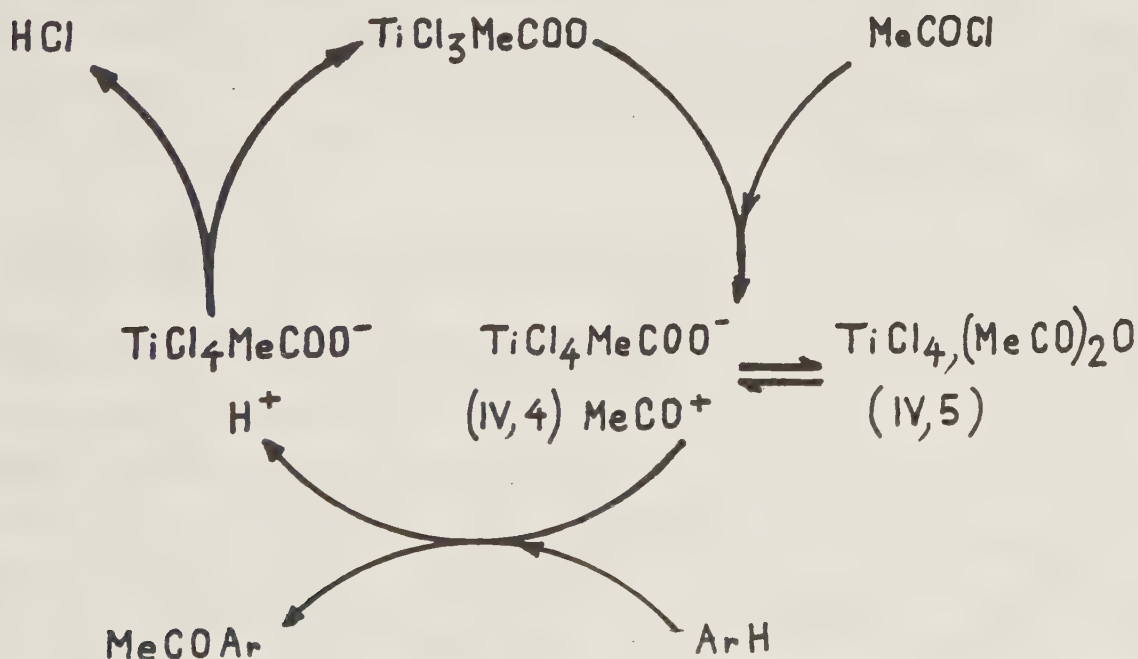


Figure 13 : Cycle catalytique d'une réaction d'acylation de FRIEDEL-CRAFTS.

b) La présence d'un excès de MeCOCl déplace les équilibres successifs vers la formation de $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$. Ce qui justifie l'importance du chlorure d'acétyle comme solvant pour cette réaction.

2) Cas des composés de l'antimoine

L'action de l'anhydride acétique sur le pentachlorure d'antimoine a permis d'isoler successivement deux composés. La complexation de l'anhydride (schéma V) est suivie d'une coupure en anion acétate et en cation acétylium. Cette réaction est comparable à la décomposition du solide $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$.

Le monomère SbCl_5 serait plus acide au sens de LEWIS que le cation acétylium. Il réagit :

-soit avec l'anion (V,2) pour former le solide $\text{MeCO}[(\text{SbCl}_5)_2\text{MeCOO}]$ en présence de tétrachlorure de carbone.

-soit avec l'anion (V,2') pour former l'anion SbCl_6^- en solution dans le nitrométhane.

En présence d'un excès d'anhydride acétique, le monomère SbCl_5 forme le complexe (V,5) qui subit la coupure de l'anhydride acétique pour donner le cation acétylium et l'anion (V,2). En absence de SbCl_5 monomère, les cations acétylium réagissent avec les anions (V,2) il y a formation de MeCOCl et le composé (V,6) $\text{SbCl}_4\text{MeCOO}$ peut être isolé à l'état solide.

3) Cas des composés du tantale et du niobium

a) Mécanisme de l'action des acides RCOOH

Le processus de l'action des acides organiques sur les chlorures de tantale (V) ou de niobium (V) (schéma VI) est comparable à ce qui précède. Il y a d'abord complexation d'une molécule d'acide puis élimination de chlorure d'hydrogène. Les composés $(\text{TaCl}_4 \text{RCOO})_2$ sont isolables mais pas les composés correspondants du niobium. L'action d'une deuxième molécule d'acide se fait en deux étapes :

- 1) complexation puis élimination de chlorure d'hydrogène
- 2) élimination de RCOCl et formation de chaînes M-O-M .



Schéma V : Mécanisme de l'action de l'anhydride acétique sur le chlorure d'antimoine (V)



Schéma VI : Mécanisme de l'action des acides organiques sur les chlorures de tantale (V) ou de niobium (V).

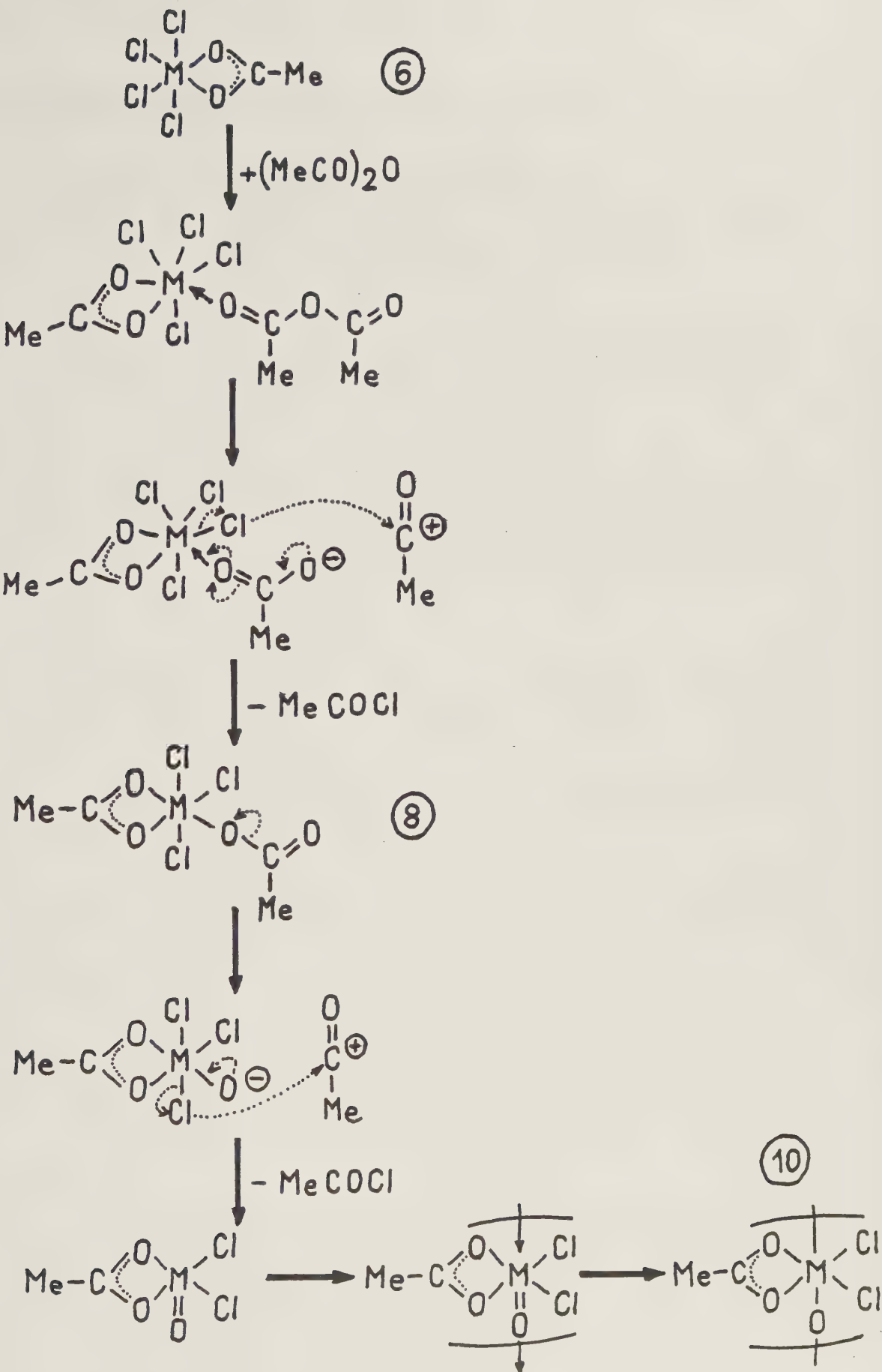


Schéma VII : Mécanisme de l'action de $(\text{MeCO})_2\text{O}$ sur MCl_4MeCOO
 $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$.

b) Mécanisme de l'action de l'anhydride $(\text{MeCO})_2\text{O}$

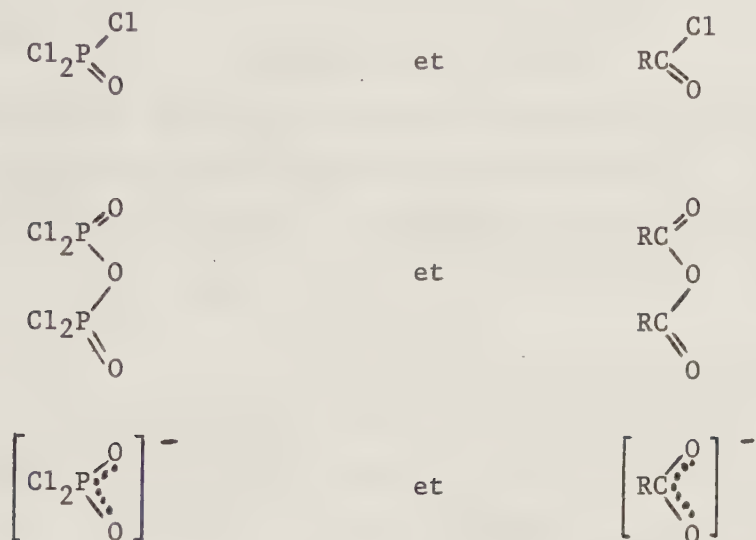
La première étape de l'action de l'anhydride acétique sur les chlorures de tantale (V) ou de niobium (V) est identique à celle observée dans le cas du chlorure d'antimoine (V).

Le complexe anionique de type (V,3) n'a pas été isolé avec le tantale et le niobium mais l'espèce (VI,6) monomère analogue à celle observée dans le cas de l'antimoine, conduit au dimère (VI,7) dans le cas du tantale. Les composés correspondants du niobium ne sont pas isolés.

Une seconde molécule d'anhydride acétique réagit ensuite avec le complexe VII,6. Le composé d'addition formé conduit à l'espèce (VII,8) par élimination de chlorure d'acétyle. L'élimination d'une seconde molécule de chlorure d'acétyle transforme le complexe (VII,8) en un composé (VII,10) décrit dans le chapitre (IV).

IV - REACTIONS DANS LESQUELLES INTERVIENNENT POCl_3 , $(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{O}$ et PO_2Cl_2^-

A partir de réactions décrites dans la littérature et de celles présentées dans ce travail, nous nous proposons de faire ressortir les analogies qui peuvent se présenter entre les particules :



Nous essaierons de discuter du rôle du cation Cl_2PO^+ (analogue à RCO^+) lors de ces réactions.

1er exemple : L'oxytrichlorure de phosphore forme des complexes d'addition avec les chlorures de titane (IV), d'antimoine (V), de niobium (V) et de tantale (V).

$(\text{TiCl}_4, \text{POCl}_3)_2$ (106, 107) analogue à $\text{TiCl}_4, \text{MeCOCl}$ (75b)

$\text{TiCl}_4, 2\text{POCl}_3$ (108)

et

$\text{MCl}_5, \text{POCl}_3$ (109, 110) analogue à $\text{MCl}_5, \text{MeCOCl}$ (98, 111)

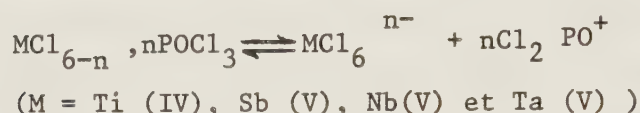
M = Sb, Nb, Ta

Comparaison :

- a) l'oxytrichlorure de phosphore forme des complexes plus stables que le chlorure d'acétyle. L'action de POCl_3 sur le dimère $(\text{TiCl}_4, \text{POCl}_3)_2$, conduit à $\text{TiCl}_4, 2\text{POCl}_3$ par rupture des ponts chlore. Avec MeCOCl le complexe 1 : 1 seul est obtenu. C'est l'atome d'oxygène du coordinaat qui est l'atome donneur.

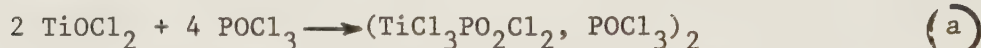
b) Dans ces complexes à l'état solide, l'ion Cl_2PO^+ n'est pas caractérisé, alors que MeCO^+ est bien individualisé dans le composé $\text{MeCO}(\text{SbCl}_6)$ (98).

En solution dans le nitrobenzène, GUTMANN et coll., ainsi que VOITOVICH et coll. (112) mettent en évidence une faible conductivité attribuée à :



L'existence de l'ion Cl_2PO^+ est pressentie, mais la dissociation de POCl_3 est beaucoup plus faible que celle de MeCOCl .

2ème exemple : La réaction :



conduisant à une chloruration du titane (8, 9) est analogue à la réaction :



Comparaison :

a) Il y a chloruration du titane dans les deux cas. Nous avons expliqué la transformation qui suit la complexation de MeCOCl par la formation de MeCO^+ . Il faut donc penser à faire intervenir Cl_2PO^+ dans le mécanisme de la réaction $\textcircled{a}$.

b) La chloruration est plus importante avec MeCOCl qu'avec POCl_3 . Dans la réaction $\textcircled{b}$ il se forme un complexe de TiCl_4 et de l'anhydride acétique. Nous avons vu que ces complexes sont facilement décomposés par coupure de l'anhydride.

Dans la première réaction, il n'apparaît pas de $(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{O}$ complexé. Il faut admettre que ces complexes sont encore moins stables que ceux de l'anhydride acétique.

3ème exemple : L'action de $(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{O}$ sur le chlorure d'antimoine (V) (50)



peut être rapprochée de la réaction :



(V,3)

Comparaison :

a) $(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{O}$ subit une coupure pour conduire à l'anion complexé Cl_2PO_2^- . Cl_2PO^+ apparaît donc au cours de la réaction. Ce phénomène est comparable à ce qui a été observé dans le cas de l'anhydride acétique complexé qui se coupe en anion MeCOO^- et en cation MeCO^+ .

b) La deuxième étape diffère pour les deux réactions.

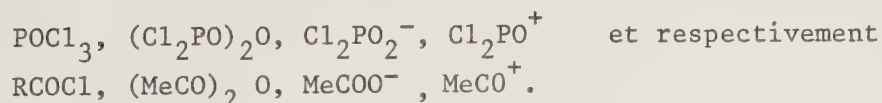
1) A la différence des ions acétylium, les ions Cl_2PO^+ réagissent sur l'anion $[\text{SbCl}_5\text{PO}_2\text{Cl}_2]^-$ pour former POCl_3 et $\text{SbCl}_4\text{PO}_2\text{Cl}_2$. L'oxytrichlorure de phosphore ainsi formé donne un complexe avec la seconde molécule de SbCl_5 .

2) Dans le cas de l'action de l'anhydride acétique, le cation acétylium n'est pas transformé en chlorure d'acétyle. C'est la seconde molécule de SbCl_5 qui réagit sur l'anion $\text{SbCl}_5\text{MeCOO}^-$ pour former $[(\text{SbCl}_5)_2\text{MeCOO}]^-$.

Rappelons que le complexe $\text{SbCl}_5\text{MeCOCl}$ est en fait un composé ionique $\text{MeCO}(\text{SbCl}_6)$ (98).

Remarque : La forte tendance de $(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{O}$ complexé à donner PO_2Cl_2^- et Cl_2PO^+ déjà observée précédemment (113) confirme les conclusions de l'exemple n° 2.

Ces exemples montrent bien l'analogie qui existe dans ces réactions entre :



Il faut donc admettre que les mécanismes des réactions dans lesquelles interviennent les particules phosphorées doivent être en tout point identiques à ceux des réactions dans lesquelles participent les composés renfermant des

groupements MeCO. Les différences observées sur les produits issus de réactifs équivalents s'expliquent par les faits suivants :

-POCl₃ est une base de LEWIS plus forte que MeCOCl

-par rapport à une même base, les cations Cl₂PO⁺ sont beaucoup plus acides que les cations MeCO⁺.

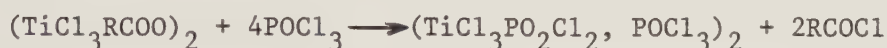
V - ACTION DE L'OXYTRICHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES ALCANOATO-COMPLEXES.

Les expériences que nous avons effectuées indiquent que dans tous les cas, il y a substitution du groupement alcanoate par un groupement PO_2Cl_2 et formation de chlorure d'acide RCOCl

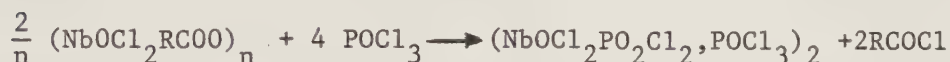


Remarques : des réactions supplémentaires peuvent intervenir :

- a) la complexation de molécule de POCl_3 qui entraîne la rupture de ponts chlore :



ou la rupture de chaînes M-O-M



- b) Les réarrangements internes des molécules aboutissent à la transformation d'une partie des groupements PO_2Cl_2 en POCl_3 complexés :



- c) La chloruration de l'élément métallique sous l'effet du chlorure d'acétyle formé pendant la réaction (voir page 129) : action de POCl_3 sur $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ conduisant à $[\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3]_4$)

Dans tous les cas, le mélange réactionnel est constitué de POCl_3 , de RCOCl et des composés renfermant des groupements PO_2Cl_2 ou RCOO . Nous avons vu dans ce qui précède, que les cations Cl_2PO^+ et RCO^+ interviennent dans les réactions et qu'il faut envisager la formation de complexes avec $(\text{RCO})_2\text{O}$. Le milieu réactionnel à l'équilibre résulte donc de la superposition des deux ensembles de particules dont l'action compétitive détermine la nature des produits. Malgré la complexité des réactions étudiées, nous pouvons proposer des mécanismes pour la plupart d'entre elles.

1) Action de POCl_3 sur TiCl_3RCOO . (schéma VIII)

Le solide de départ est sous forme dimère ou polymère.

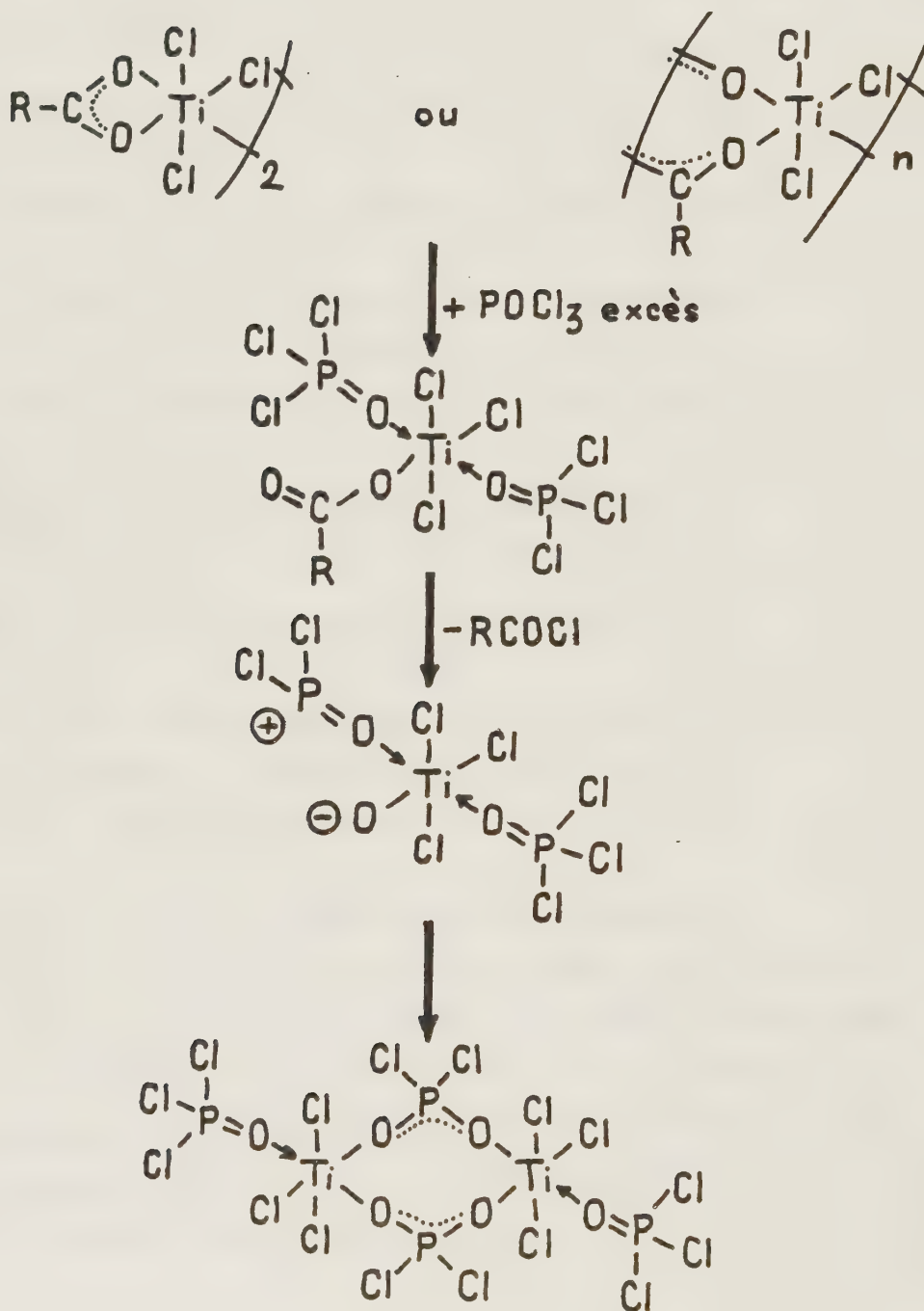


Schéma VIII : Mécanisme proposé pour l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les trichloromonoalcanoato titane.

Remarques :

- a) Il est impossible de préciser si le cation acylium arrache directement un atome de chlore d'un groupement POCl_3 coordonné, ou s'il attaque un atome de chlore fixé sur l'atome de titane, réaction qui serait accompagnée de la migration d'un atome de chlore de POCl_3 complexé vers l'atome de titane pour former PO_2Cl_2^- .
- b) En plus des équilibres représentés, il faut y ajouter tous ceux indiqués page 112, mais ils interviennent de façon mineure.
- c) En raison des observations faites précédemment, nous pensons que les cations RCO^+ se forment préférentiellement dans ces réactions.
- d) Les équilibres sont en faveur des composés renfermant l'élément phosphore. POCl_3 est meilleur donneur que RCOCl ; il se dissocie difficilement pour donner Cl_2PO^+ et les produits obtenus sont plus stables que les composés acylés correspondants.
- e) Sous pression réduite, le départ de RCOCl (souvent plus volatil que POCl_3) déplace les équilibres vers la formation du composé phosphoré.

2) Action de POCl_3 sur $\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$. (Schéma IX)

Le composé de départ est sous forme polymère en solution benzénique.

Un mécanisme similaire peut être envisagé pour l'échange du second groupement RCOO , mais Cl_2PO^+ peut, soit attaquer l'oxygène négatif, soit arracher un chlore fixé sur le titane pour former POCl_3 complexé. Dans ce cas, il y a création d'une liaison titane-oxygène et formation de chaînes Ti-O-Ti .

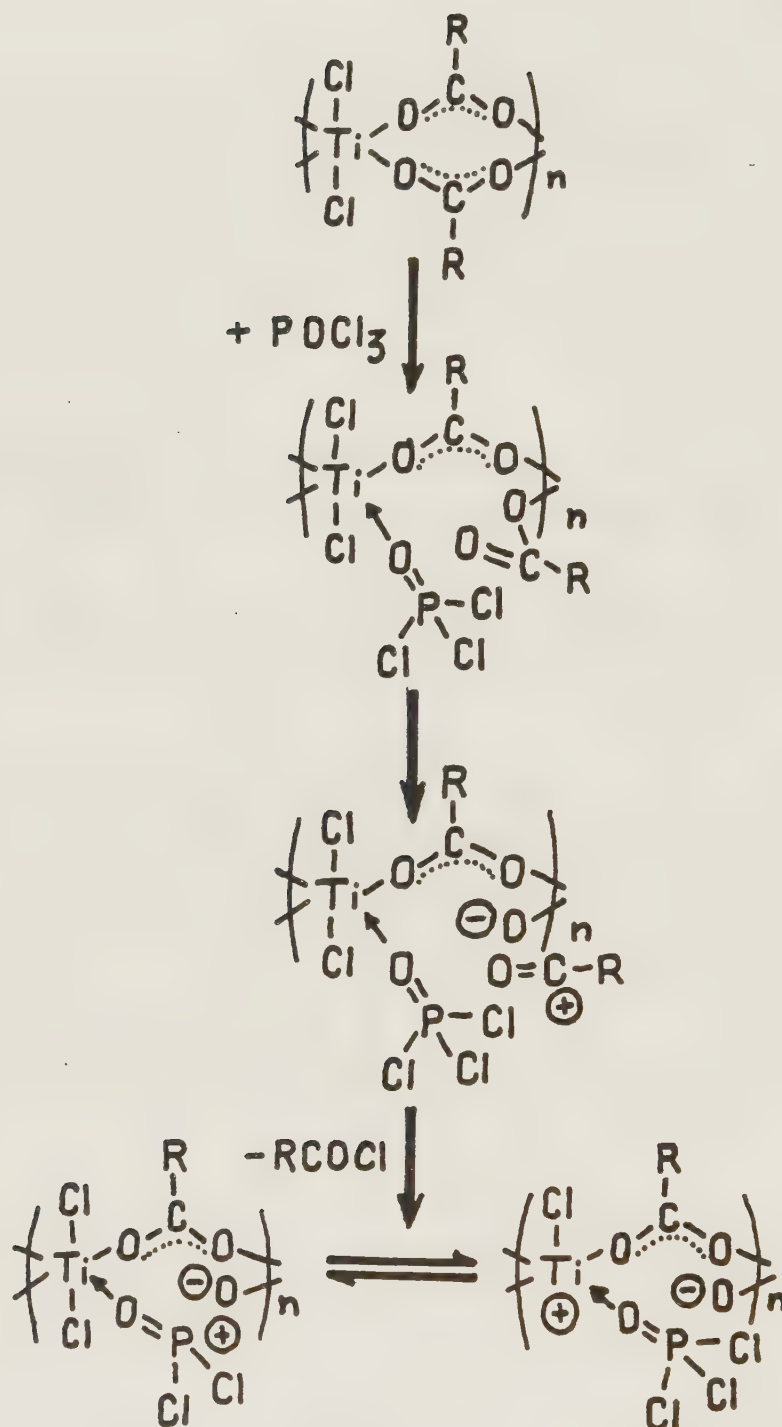
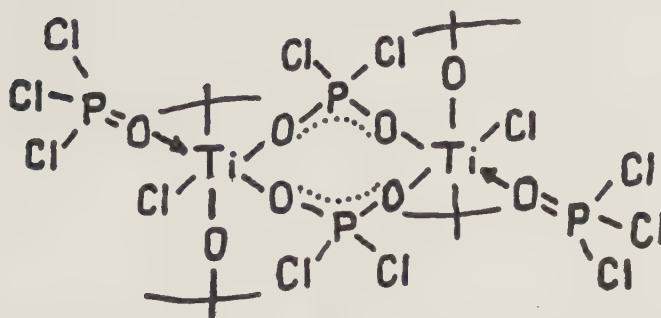


Schéma IX : Mécanisme supposé pour l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les dichlorodialcanoato titane.

Le composé final étant de la forme



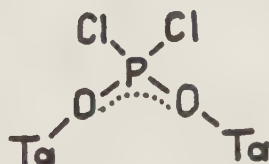
Au cours de cette réaction, il se produit une déchloruration de l'élément titane.

3) Action de POCl_3 sur TaCl_4RCOO .

La réaction peut être interprétée à l'aide du schéma réactionnel précédent. Le remplacement d'un groupement RCOO par un groupement PO_2Cl_2 passerait par l'étape :



il se forme ensuite indifféremment des chaînes Ta-O-Ta ou des ponts



Dans ce cas, nous assistons aussi à une déchloruration de l'élément tantale.

4) Action de POCl_3 sur $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$

Le composé principal formé au cours de cette réaction a pour formule : $(\text{NbOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2, \text{POCl}_3)_2$. (Schéma X)

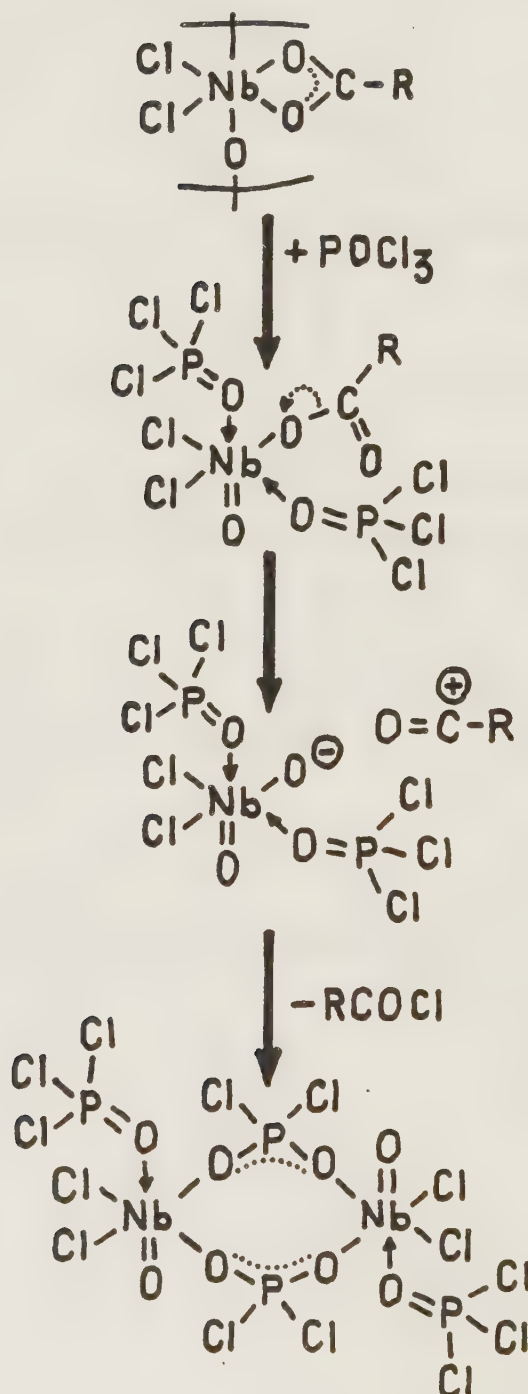
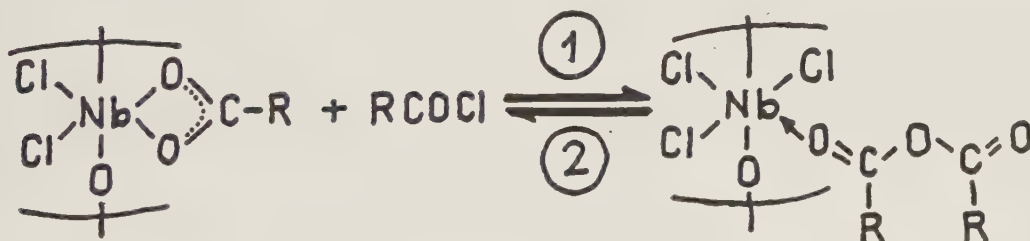
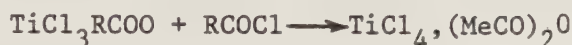


Schéma X : Mécanisme proposé pour l'action de POCl_3 sur $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$.

Remarques :

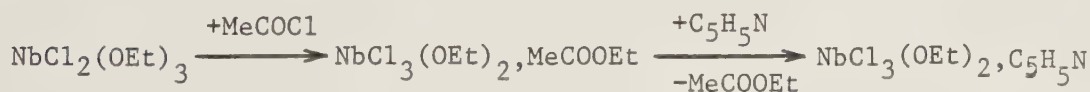
a) Il manque encore bien des éléments pour confirmer certaines étapes. En particulier nous ne savons pas si la première molécule de POCl_3 se fixe à la faveur de l'ouverture du cycle tétragonal $\text{Nb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}$ ou si l'approche de POCl_3 provoque la rupture des chaînes Nb-O-Nb et la fixation de cette molécule.

b) Il faut expliquer le formation des molécules $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4$ qui apparaissent au cours de cette réaction. La dissolution de $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ dans POCl_3 n'est pas instantanée. Il est probable que RCOCl formé au début, réagisse avec $\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$ suivant une réaction d'équilibre, analogue à la réaction décrite dans le troisième chapitre :



Cet équilibre est normalement fortement en faveur des composés du premier membre, mais en présence de POCl_3 , qui est un donneur plus fort que $(\text{RCO})_2\text{O}$, l'équilibre est alors déplacé dans le sens 1 avec remplacement de l'anhydride par POCl_3 . (Voir schéma XI).

Cette réaction de chloruration est à rapprocher de celle décrite par KOLDITZ et coll. (114).



Par contre, l'obtention par HUBERT-PFALZGRAF et coll. (115) des composés $\text{NbCl}_3(\text{OR})_2$, $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^i$) à partir de

$[\text{NbCl}_2(\text{OR})_3]_2$ dans le chlorure de méthylène ou l'éther en présence de $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ ne peut être expliquée par ce mécanisme. Il s'agit dans ce cas d'une redistribution des coordinats autour des atomes de niobium.

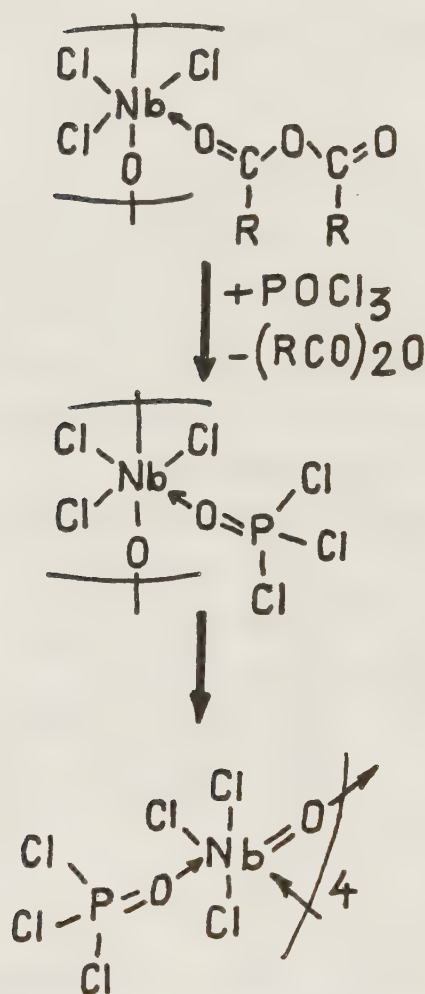


Schéma XI : Mécanisme de la formation des molécules $(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4$

5) Action de POCl_3 sur $\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$.

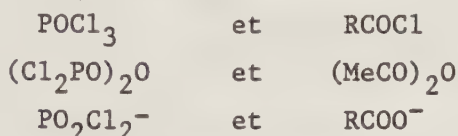
Le composé est identique à celui obtenu à partir de TaCl_4RCOO , alors que nous attendions le composé $\text{TaOCl}_2\text{PO}_2\text{Cl}_2$ précédemment préparé par MUENNINGHOFF et coll.(44) par action de Cl_2O sur TaCl_5 dissous dans POCl_3 . Une chloruration par RCOCl seul ne peut expliquer cette réaction. Il faut envisager la participation de POCl_3 .

VI - CONCLUSION :

La détermination de la structure du composé $\text{TiCl}_4(\text{MeCO})_2\text{O}$ a entraîné l'étude de l'action de l'anhydride acétique sur des chlorures d'éléments des groupes IV et V. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'importance du cation acétylium.

Par comparaison avec les mécanismes des réactions de FRIEDEL et CRAFTS nous avons proposé des mécanismes pour les réactions observées entre TiCl_4 ou TiOCl_2 et les chlorures d'acides, ainsi qu'entre l'anhydride acétique ou les acides organiques et les chlorures d'éléments des groupes IV et V.

L'analogie entre les particules :



permet d'étendre notre explication aux réactions faisant intervenir des particules renfermant le groupement Cl_2PO et des chlorures d'éléments des groupes IV et V.

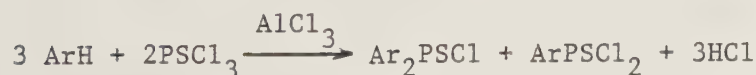
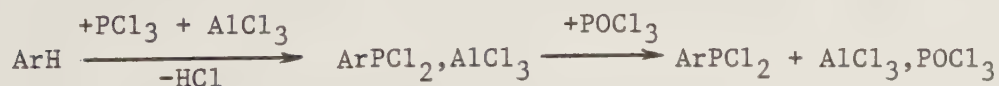
L'action de POCl_3 sur les alcanato-complexes apparaît comme le résultat de deux actions compétitives : celle de RCOCl ou RCO^+ et celle de POCl_3 ou Cl_2PO^+ sur les espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Au cours de ces réactions nous observons des chlorurations ou des déchlorurations. Ces phénomènes peuvent être le plus souvent expliqués.

Sachant que les acides de LEWIS tels que SbCl_5 , TiX_4 ... sont des catalyseurs dans les réactions d'acylation d'hydrocarbures par le chlorure d'acétyle (réaction de FRIEDEL et CRAFTS), il est possible d'envisager des réactions analogues avec l'oxytrichlorure de phosphore. (Figure 14).

ArPOCl_2 resterait probablement sous forme de complexe avec SbCl_5 dans le milieu.

Des réactions de FRIEDEL et CRAFTS avec des composés phosphorés sont déjà connues (116, 117) :



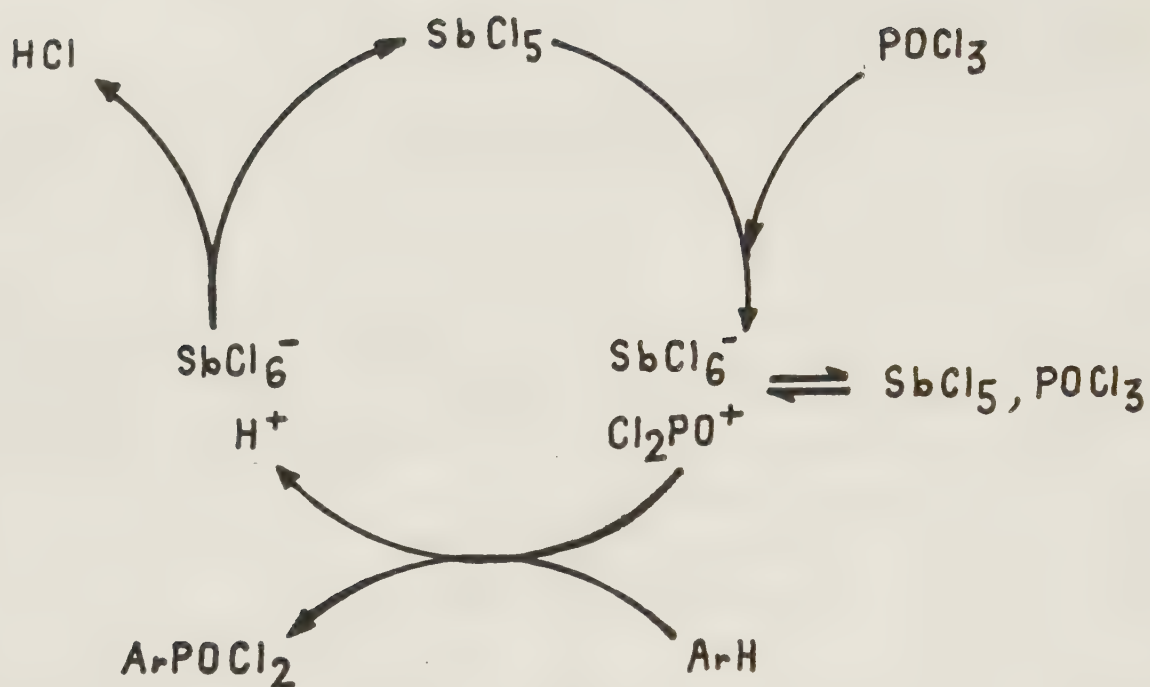


Figure 14 : Cycle catalytique d'une réaction de FRIEDEL et CRAFTS.

L'ensemble des mécanismes avancés dans ce chapitre reste bien sûr une tentative d'explication des phénomènes observés. Il reste à confirmer de nombreuses étapes et à préciser la stéréochimie des complexes.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) B. VIARD, J. AMAUDRUT, C. DEVIN,
C.R. Acad. Sc. Paris, (1973), C 276, 1279.
- (2) B. VIARD, C. DEVIN,
Bull. Soc. chim. Fr., (1975), 9-10, 1939.
- (3) B. VIARD, J. AMAUDRUT, C. DEVIN,
C.R. Acad. Sc. Paris, (1972), C 274, 2175.
- (4) B. VIARD, J. AMAUDRUT, C. DEVIN,
Bull. Soc. chim. Fr., (1975), 9-10, 1941.
- (5) B. VIARD, J. AMAUDRUT,
J. inorg. nucl. Chem., (1977), 39, 1089.
- (6) B. VIARD, J. AMAUDRUT, R. MERCIER,
J. chem. Research, (M), (1979), 1701 ; (S), (1979), 138.
- (7) J. AMAUDRUT,
Thèse, Besançon, (1975).
- (8) K. DEHNICKE,
Z. anorg. allg. Chem., (1961), 309, n° 5-6, 266.
- (9) D. MORAS, A. MITSCHLER, R. WEISS,
Acta Cryst., (1969), B 25, 1720.
- (10) G. CHARLOT,
Les méthodes de la chimie analytique,
Analyse quantitative minérale, 4^e édition,
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris, (1961), p. 941.
- (11) G. CHARLOT,
idem, p. 813.
- (12) G. CHARLOT,
idem, p. 593 et 606.
- (13) J. AMAUDRUT, C. DEVIN,
Bull. Soc. chim. Fr., (1967), 10, 3592.
- (14) M. MOULIN,
J. Chim. phys., (1910), 8, 301.

- (15) F. FAIRBROTHER,
a) Topics in inorganic and general chemistry,
10 : The chemistry of Niobium and Tantalum,
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1967).
b) Halogen chemistry, vol. 3,
The Halides of Niobium and Tantalum,
V. GUTMANN éditeur, Academic Press, LONDON/NEW-YORK, (1967).
- (16) H. FUNK, K. NIEDERLÄNDER,
Ber., (1929), 62, 1688.
- (17) S. BROWNSTEIN,
Canad. J. Chem., (1978), 56, n° 3, 343.
- (18) a) TEIJIN Ltd,
C.A., (1965), 63, P 1741 d.
Fr I 392 284 (C1 C 07 C), mars 1965.
Jpn Appl., mai 1963.
b) T. YAMAJI, E. YOSHISATO, T. HIRAMATSU, I. ISAO,
C.A., (1979), 90, P 6110 r.
Jpn. Kokai Tokkyo Koho 78 105 443 (C1 C 07 C 63/26),
septembre 1978.
Appl. 77/19 146, février 1977.
- (19) P. PASCAL,
Nouveau traité de chimie minérale, tome XII,
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris, (1958), page 602.
- (20) H. FUNK, W. WEISS, U. ROETHE,
Z. anorg. allg. Chem., (1959), 301, 371.
- (21) H. FUNK, W. BAUMANN,
Z. anorg. allg. Chem., (1937), 231, 264.
- (22) H. FUNK, K. NIEDERLÄNDER,
Chem. Ber., (1928), 61 B, 249.
- (23) D. BRADLEY, W. WARDLAW, A. WHITELAY,
J. chem. Soc., (1955), 726.
- (24) D. BRADLEY, B. CHAKTAVARTI, W. WARDLAW,
J. chem. Soc., (1956), 2381.
- (25) H. FUNK,
Ber., (1934), 67, 1801.

- (26) C. DJORDJEVIĆ, V. KATOVIĆ,
J. inorg. nucl. Chem., (1963), 25, 1099.
- (27) R. GUT, H. BUSER, E. SCHMID,
Helv. chim. Acta, (1965), 48, 878.
- (28) R. MEHROTRA, P. KAPOOR,
a) J. Less-Common Metals, (1964), 7, 98 .
b) " (1964), 7, 176.
c) " (1964), 7, 453.
d) " (1965), 8, 339.
e) " (1965), 8, 419.
f) " (1966), 10, 66.
g) " (1966), 10, 237.
- (29) K. ITO, H. BERNSTEIN,
Canad. J. Chem., (1956), 34, 170
- (30) V. AMIRTHALINGAM, V. PADMANABHAN,
Acta Cryst., (1958), 11, 896.
- (31) J. VAN NIEKERK, F. SCHOENING,
Acta Cryst., (1953), 6, 609.
- (32) N. CURTIS,
J. chem. Soc, A, (1968), 1579.
- (33) A. PASYNSKII, Y. SKRIPKIN, V. KALINNIKOV,
J. organomet. Chem., (1978), 150, 51.
- (34) A. PASYNSKII, Y. SKRIPKIN, I. EREMENKO, V. KALINNIKOV,
G. ALEKSANDROV, Y. STRUCHKOV,
J. organomet. Chem., (1979), 165, 39.
- (35) L. CAVALCA, G. GASPARRI, G. ANDEETTI, P. DOMIANO,
Acta Cryst., (1967), 22, 90.
- (36) J. VAN NIEKERK, F. SCHOENING, J. TALBOT,
Acta Cryst., (1953), 6, 720.
- (37) J. VAN NIEKERK, F. SCHOENING,
Acta Cryst., (1953), 6, 227.
- (38) K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO, E. MARTELL,
J. amer. chem. Soc., (1961), 83, 4583.
- (39) H. KOYAMA, Y. SAITO,
Bull. chem. Soc. Jpn., (1954), 127, 113.

- (40) R. JONES, G. WILKINSON,
J. chem. Soc. Dalton Trans., (1978), 9, 1063.
- (41) F. COTTON, B. DE BOER, M. LA PRADE, J. PIPAL, D. UCKO,
J. amer. chem. Soc., (1970), 90, 2926.
- (42) G. REMPEL, P. LEGZDINS, H. SMITH, G. WILKINSON,
Inorg. Synth., (1971), 13, 90.
- (43) I. BEATTIE, T. GILSON, G. OZIN,
J. chem. Soc., A, (1968), 2765.
- (44) G. MUENNINGHOFF, E. HELLNER, M. EL ESSAWI, K. DEHNICKE,
Z. Kristallogr., (1978), 147, 231.
- (45) J. SHELDON, S. TYREE,
J. amer. chem. Soc., (1959), 81, 2290.
- (46) K. DEHNICKE, A. SHIHADA,
Z. Naturforschung, B, (1973), 28, 148.
- (47) S. KAUFFMANN, K. DEHNICKE,
Z. anorg. allg. Chem., (1966), 347, 318.
- (48) J. WEIDLEIN,
Z. anorg. allg. Chem., (1968), 358, 13.
- (49) M. BECKE - GOEHRING, A. SLAWISH,
Z. anorg. allg. Chem., (1966), 346, 295.
- (50) K. DEHNICKE, R. SCHMITT,
Z. anorg. allg. Chem., (1968), 358, 1.
- (51) K. DEHNICKE,
Z. anorg. allg. Chem., (1961), 308, 72.
- (52) J. WEIDLEIN, K. DEHNICKE,
Chimia, Suisse, (1973), 27, n°7, 375.
- (53) H. MULLER, K. DEHNICKE,
Z. anorg. allg. Chem., (1967), 350, 231.
- (54) a) Y. OL'DEKOP, V. KNIZHNIKOV,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1977), 237, n° 3, 601.
C.A., (1978), 88, 136 745 w.
- b) Y. OL'DEKOP, V. KNIZHNIKOV,
Vesti Akad. Nauk BSSR - Ser. Khim. Navuk, (1978), 3, 58.
C.A., (1978), 89, 109 854 v.

- (55) M. RASTOGI, S. NIGAM,
J. Inst. Chemists (India), (1979), 51, 62.
- (56) a) A. TETZNER,
Brevet autrichien, 204 147, (1959).
C.A., (1959), 53, P 15 597 i.
- b) K. PETERS,
Brevet autrichien, 202 551, (1959).
C.A., (1959), 53, P 13 525 d.
- (57) AMERICAN CYANAMID CO.,
Neth. Appl., 6 511 295, (C1 C 08 k), (1966),
US Appl., (1964).
C.A., (1966), 65, P 6572 b.
- (58) K. ANDRIANOV, M. FILIMONOVA, V. SIDOROV,
J. organomet. Chem., (1977), 142, n° 1, 37.
- (59) a) R. GUILARD, B. FLINIAUX, B. MAUME, P. FOURNARI,
C.R. Acad. Sc. Paris, (1975), C 281, 461.
- b) P. FOURNARI,
J. chem. Soc., Dalton Trans., (1979), 8, 1306.
- (60) a) C. DJORDJEVIĆ, V. KATOVIĆ,
Chemistry and Industry, (1963), 411.
- b) C. DJORDJEVIĆ, V. KATOVIĆ,
J. chem. Soc., A, (1970), 3382.
- (61) D. BRADLEY, B. CHAKRAVARTI, W. WARDLAW,
J. chem. Soc., (1956), 4439.
- (62) a) A. PINKERTON, D. SCHWARZENBACH, L. HUBERT-PFALZGRAF, J. RIESS
Inorg. Chem., (1976), 15, n° 5, 1196.
- b) L. HUBERT-PFALZGRAF,
Thèse, Nice, (1970).
- c) J. RIESS, L. HUBERT-PFALZGRAF,
J. Chim. Phys. - Phys. Chim. Biol., (1973), 70, 646.
- (63) D. BRADLEY,
Progress in Inorganic Chemistry, vol. II,
F.A. COTTON éditeur, Interscience, New-York/London, (1960), page 303.

- (64) F. FAIRBROTHER, A. COWLEY, N. SCOTT,
J. Less-Common Metals, (1959), I, 206.
- (65) C. SCHULTZ, F. STAFFORD,
J. phys. Chem., (1968), 72, n° 13, 4686.
- (66) J. RIESS, R. MULLER, M. POSTEL,
Inorg. Chem., (1974), 13, n° 8, 1802.
- (67) R. HAHN,
J. amer. chem. Soc., (1951), 73, 5091.
- (68) N. CHERNORUKOV, N. EGOROV, I. MOCHALOVA,
Z. Neorg. Khim., (1978), 23, 2931.
Russ. J. of inorg. Chem., (1978), 23, 1627.
- (69) E. STEGER, G. LEUKROTH,
Z. anorg. allg. Chem., (1960), 303, 169.
- (70) W. MUSTERLE, J. STRAHLE, W. LIEBELT, K. DEHNICKE,
Z. Naturforschung, (1979), 34 B, 942.
- (71) Y. JEANNIN, J.P. LAUNAY, J. LIVAGE, A. NEL,
Inorg. Chem., (1978), 17, n° 2, 374.
- (72) J. PETERSEN,
Inorg. Chem., (1980), 19, n° 1, 181.
- (73) R. CLARK,
The chemistry of Titanium and Vanadium,
Elsevier Publishing Compagny, Amsterdam, (1968).
- (74) a) P. PASCAL,
Nouveau traité de chimie minérale, tomes VIII et IX,
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris, (1963).
b) I. LINDQVIST,
Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen
(M. BECKE-GOEHRING) - vol. IV : Inorganic adduct molecules
of oxo-compounds, Springer-Verlag, Berlin, (1963).
- (75) N. CULLINANE, S. CHARD, D. LEYSHON,
J. chem. Soc., (1952), 376.
- (76) P. PFEIFFER,
Liebigs Ann., (1910), 376, 285.

- (77) D. STRANATHAN, J. STRONG,
J. phys. Chem., (1927), 31, 1420.
- (78) M. USANOVICH, E. KALABANOVKAYA,
Zh. obshch. Khim., (1947), 17, 1235.
- (79) A. YAKOVLEVA, T. SUMAROKOVA,
Izvest. Akad. Nauk Kazakh. SSSR -
Ser. Khim., (1953), 118, n° 6, 39.
- (80) T. SUMAROKOVA, I. LITVYAK,
Izvest. Sektora Platiny i, Drug. Blagorod Met.,
(1952), 27, 127.
- (81) T. SUMAROKOVA, L. MAKSAI,
Izvest. Sektora Platiny i, Drug. Blagorod Met.,
(1952), 27, 137.
- (82) a) F. FICHTER, F. REICHART,
Helv. chim. Acta, (1924), 7, 1082.
b) R. MEHROTRA, V. GUPTA,
J. Indian chem. Soc., (1966), 43, n° 3, 155.
- (83) a) H. SCHMIDT, C. BLOHN, G. JANDER,
Angew. Chem., (1947), A 59, 233.
b) M. MOORE, F. LANNING,
Quart. J. Florida Acad. Sci., (1966), 29, n° 2, 73.
- (84) J. LUDWIG, D. SCHWARTZ,
Inorg. Chem., (1970), 9, n° 3, 607;
- (85) R. MEHROTRA,
J. Indian chem. Soc., (1961), 38, n° 8, 509.
- (86) K. DEHNICKE,
Angew. Chem., (1963), 75, 419.
- (87) B. MARCOS,
Thèse 3e cycle, Besançon, (1976), page 49.
- (88) H.L. KRAUSS, W. HUBER,
Chem. Ber., (1961), 94, 2864.
- (89) L. BELLAMY,
The Infra-red Spectra of Complex Molecules - 2° éd.
METHUEN and Co L.T.D. - London (1964), page 129.

- (90) R. SILVERSTEIN, G. BASSLER, T. MORILL
Spectrometric identification of organic compounds - 3^o éd.
J. WILEY and Sons, Inc., New-York, (1974), page 104.
- (91) R. CLARK,
Halogen Chemistry - vol. III : Metal-halogen vibrational
frequencies,
V. GUTMANN éditeur, Academic Press, London-New-York,
(1967), page 108.
- (92) a) C. CHIURDOGLU, P. FIERENS,
Bull. Soc. chim. Fr., (1950), 17, n°5, 29 D.
b) J. ROBERTS, M. CASERIO,
Chimie organique moderne,
Ediscience, Paris, (1968), page 576.
- (93) a) B. SUSZ, J. WUHRMANN,
Helv. chim. Acta, (1957), 40, 722
b) D. CASIMATIS, P. GAGNAUX, B. SUSZ,
Helv. chim. Acta, (1960), 43, 424.
- (94) F. NERDEL, W. BURGHARDT,
Naturwissenschaften, (1960), 47, n° 8, 178.
- (95) R. LABER, A. SCHMIDT,
Z. anorg. allg. Chem., (1975), 414, 261.
- (96) M. USANOVICH, A. NURMAKOVA, T. SUMAROKOVA,
Zh. obshch. Khim., (1961), 31, 3493.
- (97) B. PETITPIERRE, B. SUSZ,
Helv. chim. Acta, (1967), 50, 392.
- (98) J. LE CARPENTIER, B. CHEVRIER, R. WEISS,
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., (1968), 91, n° 6, 544.
- (99) K. NAKAMOTO,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
J. WILEY and Sons, INC., New-York/London, (1963), page 117.
- (100) W. GEARY,
Coord. Chem. Rev., (1971), 7, 81.
- (101) F. FAIRBROTHER,
Trans. Faraday Soc., (1941), 37, 763.

- (102) L. ALLINGER, M. CAVA, D. DE JONGH, C. JOHNSON, N. LEBEL,
C. STEVENS,
Chimie organique,
Ediscience, Paris, (1975), page 378.
- (103) M. DORE,
Thèse, Poitiers, (1971), page 111.
- (104) G. OLAH,
Friedel-Crafts and related reactions,
Interscience Publishers, New-York (1964).
- (105) a) R. MARTIN,
Thèse, Paris, (1972).
b) R. MARTIN,
Bull. Soc. chim. Fr., (1979), Part. II, n° 7-8, 373.
- (106) C. BRÄNDEN, I. LINDQVIST,
Acta Chem. Scand., (1960), 14, 726.
- (107) O. RUFF, R. IPSEN,
Berichte, (1903), 36, 1777.
- (108) C. BRÄNDEN,
Acta Chem. Scand., (1963), 17, 759.
- (109) L. NIEL'SON,
Z. Neorg. Khim., (1957), 2, 816.
- (110) C. BRÄNDEN, I. LINDQVIST,
Acta Chem. Scand., (1963), 17, 353.
- (111) F. SEEL,
Z. anorg. allg. Chem., (1943), 252, 24.
- (112) a) V. GUTMANN, M. BAAZ,
Z. anorg. allg. Chem., (1958), 298, 121.
b) B. VOITOVICH, A. BARABANOVA,
Zhur. Neorg. Khim., (1961), 6, 2098.
- (113) H. GRUNZE,
Chem. Ber., (1959), 92, 850.
- (114) L. KOLDITZ, M. SCHÖNHORN,
Z. Chem., (1965), 9, 349.

- (115) L. HUBERT-PFALZGRAF, A. PINKERTON, J. RIESS,
Inorg. Chem., (1978), 17, n° 3, 663.
- (116) B. BUCHNER, L. LOCKHART,
Org. Syn., Coll. Vol., (1963), 4, 784.
- (117) A. MICHAELIS,
Ann. Chem., (1901), 315, 64.

DEUXIÈME PARTIE

COMPOSES DERIVES DU DICHLORO BIS-(CYCLOPENTADIENYL) NIOBIUM RENFERMANT
DES COORDINATS A SOUFRE DONNEUR

INTRODUCTION

La synthèse, en 1951 (1) du premier composé renfermant un centre métallique entouré de deux groupements cyclopentadiényle $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, le ferrocène, et l'établissement de la structure de ce complexe en 1952 (2) ont ouvert un champ de recherche d'une diversité remarquable. Il est en effet vite apparu, qu'outre les composés de stoechiométrie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, pouvaient être également obtenus des dérivés dans lesquels coexistent les coordinats cyclopentadiényle et d'autres aux caractéristiques très variées. Cette très grande diversité est essentiellement attribuable, selon GREEN (3) à la grande souplesse du coordinat cyclopentadiényle, tant sur le plan électronique que sur le plan géométrique :

1) sur le plan électronique, le groupe C_5H_5 agit comme tampon (il est σ donneur, π accepteur par ses orbitales π vides et π donneur par ses orbitales π pleines) et peut donc coexister avec les coordinats aux propriétés électroniques très diverses. Ainsi, on peut le rencontrer dans les complexes où se trouvent les coordinats π accepteurs comme CO ou essentiellement σ donneurs comme Cl par exemple.

2) sur le plan géométrique, le groupement C_5H_5 est peu volumineux. Il conduit donc à de faibles limitations d'ordre stérique et peut coexister avec une gamme très étendue de coordinats, y compris les plus encombrants.

Cette facilité d'adaptation du groupement $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ est telle que de nombreuses familles de complexes contenant l'entité $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ liée à d'autres coordinats ont été caractérisées (voir tableau n° 1).

<u>Famille de complexes</u>	<u>Exemples</u>
$\text{Cp}_2 \text{MX}$	$\text{Cp}_2 \text{VR}, \quad \text{Cp}_2 \text{ReH}$
$[\text{Cp}_2 \text{MX}]^+$	$[\text{Cp}_2 \text{FeH}]^+$
$\text{Cp}_2 \text{MX}_2$	$\text{Cp}_2 \text{MCl}_2 \quad (\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta})$ $\text{Mo}, \text{W})$
	$\text{Cp}_2 \text{MH}_2 \quad (\text{M} = \text{Mo}, \text{W})$
	$\text{Cp}_2 \text{MR}_2 \quad (\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo})$
$[\text{Cp}_2 \text{MX}_2]^+$	$[\text{Cp}_2 \text{MCl}_2]^+ \quad (\text{M} = \text{Mo}, \text{W})$
$\text{Cp}_2 \text{MX}_3$	$\text{Cp}_2 \text{MH}_3 \quad (\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta})$
	$\text{Cp}_2 \text{Nb} (\text{S-S})\text{X}$
$[\text{Cp}_2 \text{MX}_3]^+$	$[\text{Cp}_2 \text{MH}_3]^+ \quad (\text{M} = \text{Mo}, \text{W})$
$\text{Cp}_2 \text{ML}$	$\text{Cp}_2 \text{Mo}(\text{CO})$
$\text{Cp}_2 \text{MLX}$	$\text{Cp}_2 \text{Nb} (\text{allyl})$ $\text{Cp}_2 \text{Nb} (\text{CO}) \text{Cl}$ $\text{Cp}_2 \text{Nb} (\text{PR}_3) \text{H}$
$[\text{Cp}_2 \text{MLX}_2]^+$	$[\text{Cp}_2 \text{Nb} (\text{PR}_3)_2]^+$ $[\text{Cp}_2 \text{Nb} (\text{CO})_2]^+$
$\text{Cp}_2 \text{ML}_2$	$\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{CO})_2$

Tableau n° 1 : Exemples de complexes contenant l'entité $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ liée à d'autres coordinats.

X et L représentent respectivement des coordinats à 1 et 2 électrons

Contrairement au ferrocène, ces dérivés contiennent une entité $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ dans laquelle les deux cycles C_5H_5 ne sont pas parallèles mais inclinés de façon symétrique par rapport à un plan P (voir figure 1):

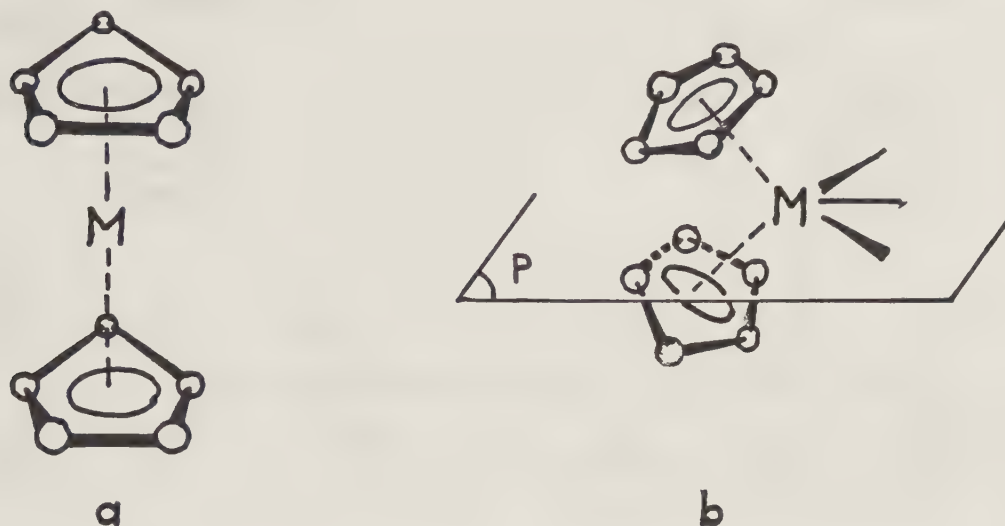


Figure 1 : Géométrie des complexes contenant l'entité bis $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{métal}$.

a - sans coordonnats supplémentaires - Symétrie D_{5h} (cycles éclipés) ou D_{5d} (cycles étoilés).

b - avec des coordonnats supplémentaires. Les traits symbolisent les lobes des orbitales susceptibles de former les liaisons. Dans le cas d'un complexe Cp_2MX_3 , symétrie C_{2v} (cycles éclipés) ou C_s (cycles étoilés).

Les études théoriques réalisées par divers auteurs (4,5) montrent qu'une telle entité Cp_2M présente alors trois orbitales dont les lobes sont essentiellement situés dans le plan P (figure 1). Ces orbitales sont susceptibles de former avec d'autres coordonnats une, deux ou trois liaisons supplémentaires, explicitant ainsi l'existence des diverses espèces décrites dans le tableau n° 1.

Dans le cas des dérivés Cp_2MX_2 , deux de ces trois orbitales forment des liaisons avec les ligands X, la troisième demeurant vide ou contenant soit l'électron célibataire, soit la paire libre de l'ion métallique. Deux cas sont alors théoriquement possibles, cette troisième orbitale pouvant être l'orbitale centrale [figure 2 a. modèle de BALHAUSEN et DAHL (4)] ou une des orbitales extrêmes [figure 2 b. modèle d'ALCOCK (5)].

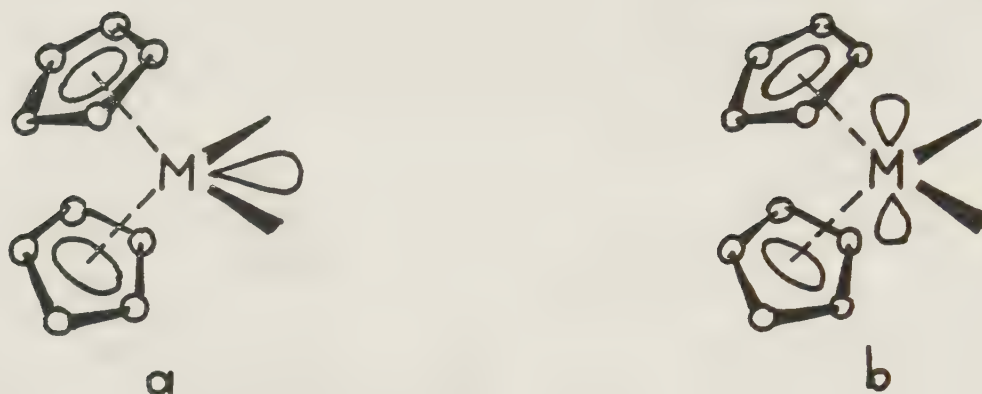


Figure 2 : Géométrie des complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$

a - selon BALHAUSEN et DAHL (4)

b - selon ALCOCK (5)

La comparaison des structures des dérivés dichlorés Cp_2MCl_2 en fonction de la configuration électronique de l'ion métallique central a permis à GREEN et coll. (6) de lever cette ambiguïté. Comme attendu, les études par rayons X de ces dérivés dichlorés révèlent des caractéristiques générales comparables et en accord avec les remarques faites ci-dessus : les deux cycles C_5H_5 , plans, font entre eux un angle dièdre voisin de 50° ; le groupement MCl_2 se trouve situé dans le plan bissecteur de ce dièdre. La différence principale se situe, comme attendu, au niveau de l'angle de liaison $\text{Cl} - \text{M} - \text{Cl}$, cet angle augmentant régulièrement lorsque l'on passe du molybdène (IV) (configuration électronique $4d^2$, angle $82,0^\circ$) au niobium (IV) (configuration électronique $4d^1$, angle $85,6^\circ$) puis au zirconium (configuration électronique $4d^0$, angle $97,1^\circ$). Cette variation permet alors, à partir de considérations analogues à celles utilisées dans la théorie VSEPR de GILLESPIE (7), d'éliminer le modèle de DAHL et BALHAUSEN et de retenir celui d'ALCOCK.

Ces trois orbitales jouent donc un rôle primordial dans ces complexes : elles permettent de fixer les coordonats supplémentaires et donc de satisfaire l'exigence des dérivés d'accéder à une configuration électronique plus riche que celle du complexe de stoechiométrie Cp_2M à structure de type ferrocène. On peut noter que cette exigence est souvent particulièrement marquée. Ainsi, la décomposition thermique du trihydrure Cp_2NbH_3 conduit à un composé de stoechiométrie Cp_2Nb (8). L'étude par diffraction X montre que ce dérivé n'est pas un complexe à 15 électrons et à structure

ferrocénique mais qu'il présente une configuration électronique à 18 électrons résultant de la présence d'une liaison métal-métal, de coordinat hydrure et de groupes C_5H_4 pontés (9) (figure 3) :

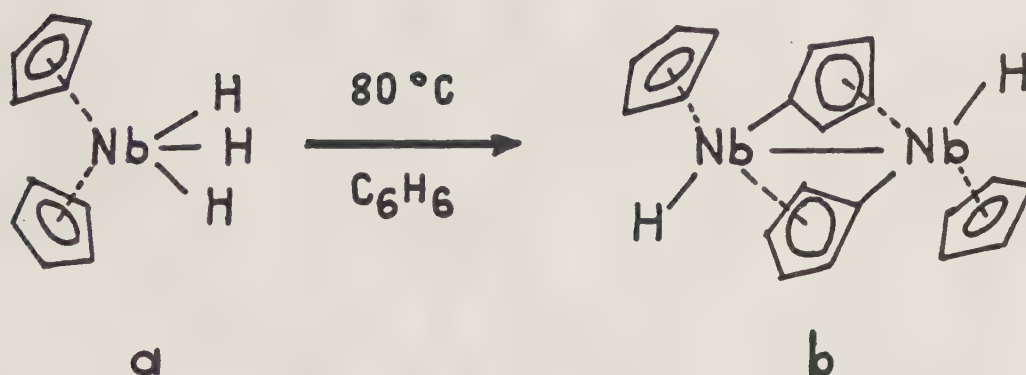


Figure 3 - Comparaison de la géométrie du dérivé Cp_2NbH_3 (a) et du complexe de stoechiométrie Cp_2Nb obtenu par décomposition thermique (b).

L'essentiel de la chimie des complexes bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium a été développée à partir du dérivé dichloré Cp_2NbCl_2 , qui peut être synthétisé par deux voies différentes (figure 4).

La première consiste à faire réagir le cyclopentadiényle de sodium sur le pentachlorure de niobium (V) $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$. On obtient dans un premier temps un dérivé de stoechiométrie Cp_4Nb , dérivé dans lequel deux des groupes C_5H_5 jouent le rôle de ligand π (ou η^5), les deux autres intervenant comme ligands σ (ou η^1). Le passage au dérivé dichloré peut alors s'effectuer par action du chlorure d'hydrogène ou par oxydation à l'air par le brome en milieu acide chlorhydrique suivie d'une réduction par le chlorure d'étain (II) (10). La seconde est une réaction d'échange du groupe C_5H_5 (à laquelle vient s'associer une réduction du niobium) entre CpNbCl_4 d'une part et Bu_3SnCp d'autre part (11).

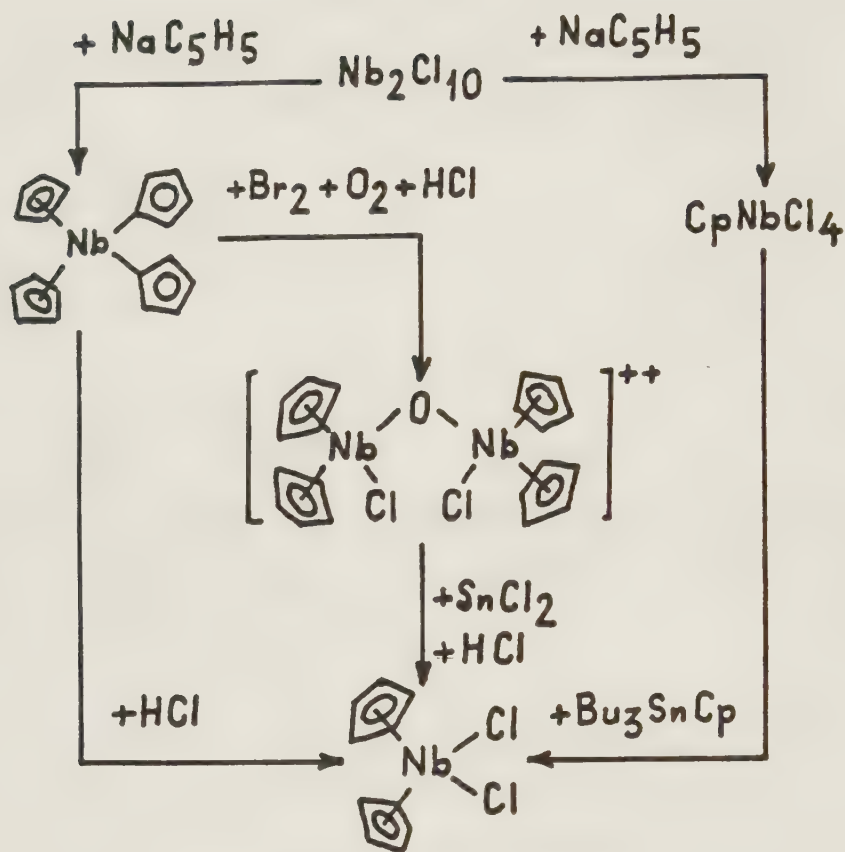


Figure 4 - Synthèse du dérivé dichloré Cp_2NbCl_2

Les principaux aspects de la réactivité des complexes bis(cyclopentadiényl) niobium sont présentés sur les figures 5 et 6. On pourra noter qu'en ce qui concerne les dérivés soufrés (figure 6), les études réalisées jusqu'au début de notre travail se limitaient aux points suivants:

1) Synthèse, soit par action de sulfure d'hydrogène H_2S sur le complexe $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2(\text{OH})$, soit par oxydation par le soufre des dérivés dialkylés Cp_2NbR_2 , de dérivés de formule $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S-S})\text{X}$ contenant le cycle

$\text{Nb} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \\ \text{S} \end{array}$. A noter que la réaction avec H_2S conduit, dans des conditions expérimentales différentes, au composé Cp_2NbS_4 de structure inconnue ;

2) Obtention de complexes dithiolates $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SR})_2$, complexes qui se comportent, par l'intermédiaire des doublets libres des atomes de soufre, comme coordinats bidentés vis-à-vis de certains métaux carbonyles et d'autres dérivés métalliques.

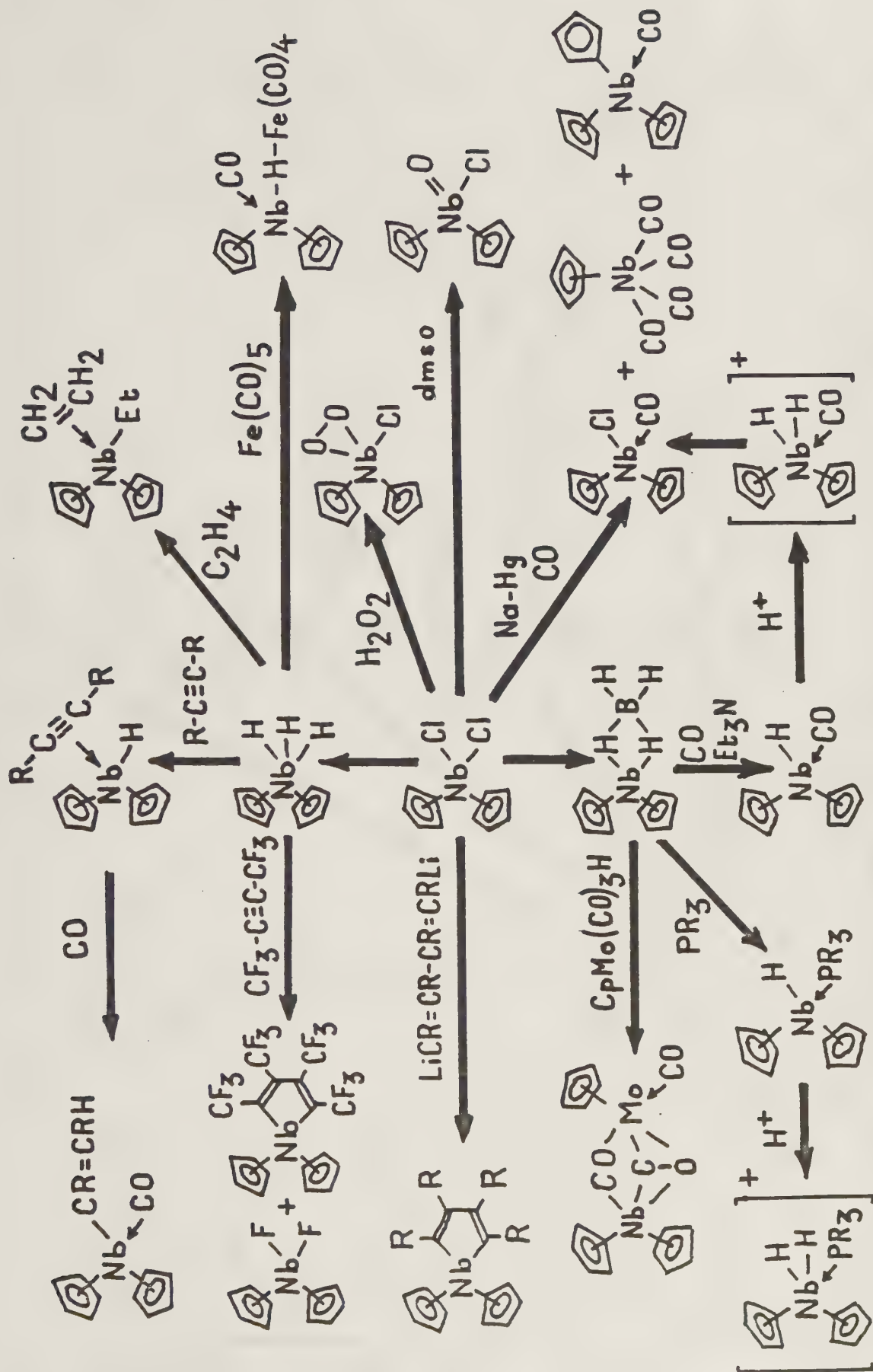


Figure 5 - Principaux aspects de la synthèse et de la réactivité des dérivés bis(cyclopentadiényl) niobium

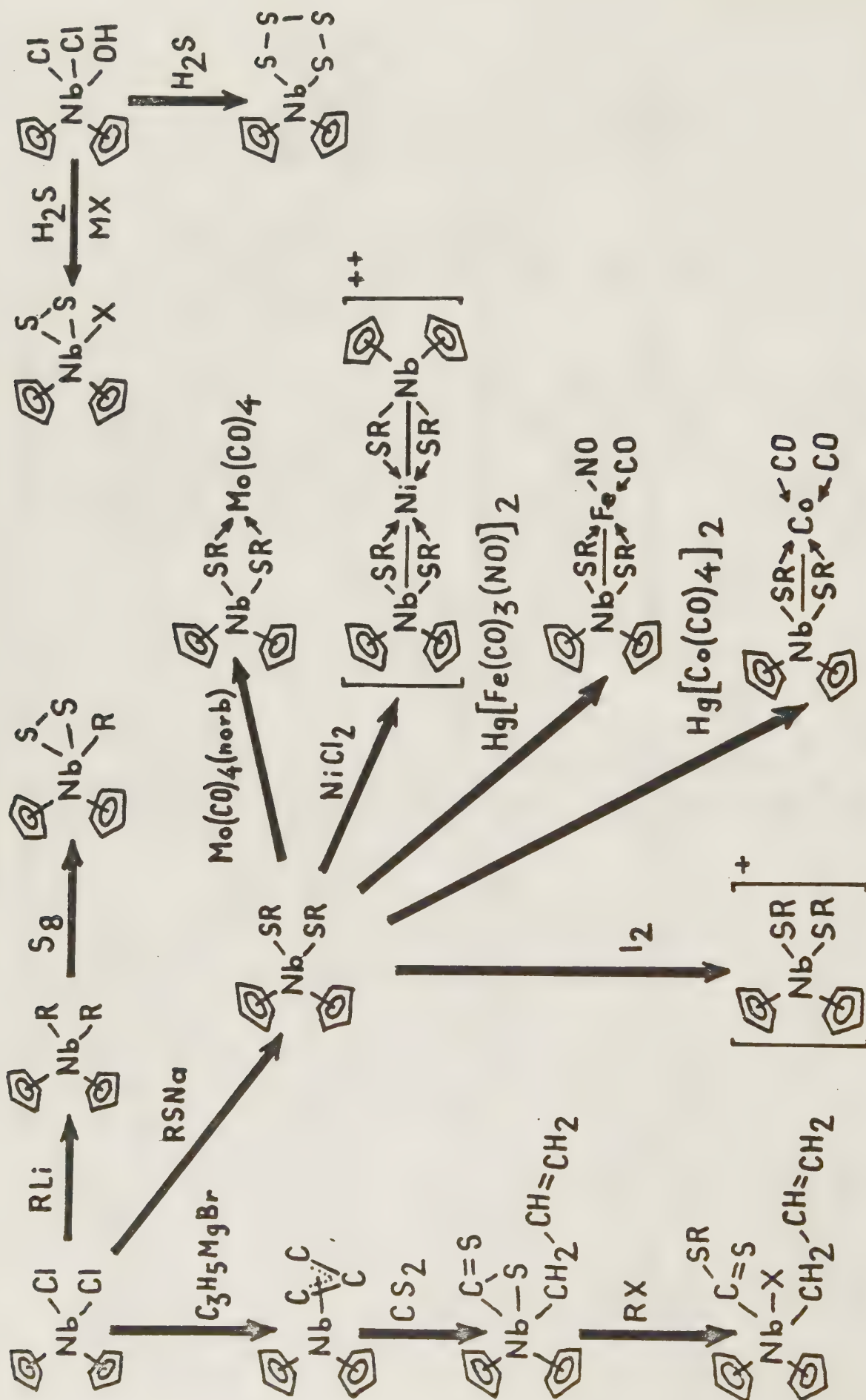


Figure 6 - Synthèse et réactivité des dérivés bis(cyclopentadiényl)niobium contenant des coordinats soufrés

3) Synthèse d'un dérivé contenant un ligand $\eta^2\text{-CS}_2$ par action du sulfure de carbone sur le dérivé π -allylique $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_3\text{H}_5)$.

Nous décrivons dans cette seconde partie d'autres complexes du bis-(cyclopentadiényl) niobium avec des coordinats à soufre donneur :

- 1) dithiocarbamates : R_2NCS_2^-
- 2) tétrathiophosphate : PS_4^{---}
- 3) dithiophosphates : $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$
- 4) dithiolènes : $\text{R}_2\text{C}_2\text{S}_2^{--}$

TECHNIQUES UTILISEES

I. Manipulations sous atmosphère d'azote :

Afin de préserver les réactifs et les produits de l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, toutes les manipulations sont effectuées sous azote sec, en tubes de SCHLENK à l'aide d'une rampe vide-azote.

Préparation des solvants

- Les alcools méthylique, éthylique, isopropylique et tertio-butylque sont distillés sur l'alcoolate de sodium correspondant. Ils sont conservés sur tamis moléculaires.

- L'éther, l'éther de pétrole, le benzène et le toluène sont conservés sur sodium.

- Le tétrahydrofurane est traité au sodium et au naphthalène pour éliminer les peroxydes puis distillé. Il est conservé sur sodium.

- Le dioxane séjourne sur l'hydroxyde de potassium pour éliminer les peroxydes avant distillation. Il est conservé sur KOH.

- Le nitrométhane et l'acétonitrile après distillation sont déshydratés par passage sur tamis moléculaire.

Tous ces solvants sont dégazés pour éliminer l'oxygène et conservés sous pression d'azote.

II. Dosages

Ils sont effectués par le service de Microanalyse du C.N.R.S.

III. Spectres d'absorption infrarouge

Ils sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre "PERKIN-ELMER, modèle 577" ou "PYE-UNICAM". Les composés sensibles à l'oxygène sont dispersés dans du nujol et placés entre deux fenêtres d'iodure de césium. Les composés stables du niobium (V) sont pastillés avec du bromure de potassium.

IV. Les mesures conductimétriques

Elles sont effectuées à l'aide d'un conductimètre "TACUSSEL CD 7 N". La fréquence utilisée est de 1000 Hz. La conductivité est déterminée pour des solutions environ 10^{-3} M dans le nitrométhane.

V. Résonnance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C ou ^{31}P , sont enregistrés à l'aide d'un appareil JEOL FX 100.

Les solvants utilisés sont : CDCl_3 , C_6D_6 ou CD_3COCD_3 .

VI. Résonnance paramagnétique électronique (RPE)

Les composés paramagnétiques sont dissous dans l'acétone. Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre "JEOL ME 3X à 10^4 MHz. Les valeurs du champ sont déterminées à l'aide d'une sonde RMN.

VII. Spectres de masse

Ils sont effectués par le Service de Spectrographie de Masse du Centre Régional de Mesures Physiques pour la chimie (RENNES).

CHAPITRE I

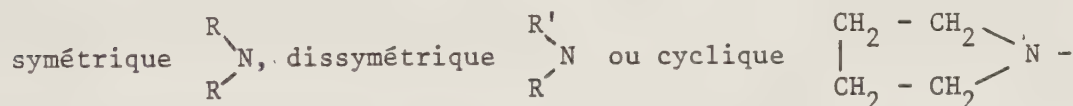
LES DITHIOCARBAMATO-COMPLEXES

I - INTRODUCTION

Des dithiocarbamato-complexes sont connues depuis 1907. DELEPINE (12) entrevoit l'importance de cette famille de composés et propose une première application dans le domaine de l'analyse quantitative de certains cations métalliques.

Depuis 1960, le nombre des publications, concernant les dithiocarbamates métalliques croît très rapidement. La diversité des études est due :

- au choix du centre métallique. Des dithiocarbamates de presque tous les métaux sont connus,
- à la stoechiométrie. Il est possible de fixer de un à cinq groupements dithiocarbamate par centre métallique.
- aux coordinats autres que les dithiocarbamates. Les complexes peuvent aussi renfermer les groupements : O, S, Cl, Br, NCS, NO, CO, R_2N , R, $\eta^5-C_5H_5$, MeCOMe, Les composés qui renferment à la fois des coordinats dithiocarbamate et $\eta^5-C_5H_5$ sont toutefois peu nombreux.
- au type de dithiocarbamate. Le groupement $RR'N$ peut être symétrique



R et R' peuvent être des groupes alkyles ou aryles très variés.

- aux moyens d'études mis en oeuvre. Par exemple absorption infrarouge, RMN, RPE, spectrométrie de masse, susceptibilité magnétique, mesures de moments dipolaires, spectres électroniques, détermination des structures cristallines et moléculaires.

- aux buts que se sont fixés les chercheurs.

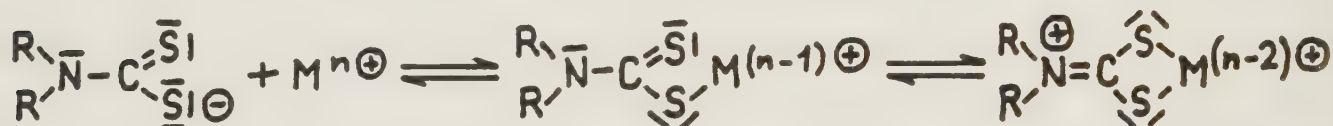
En plus de l'intérêt théorique que présentent les dithiocarbamato-complexes, ils sont recherchés pour leurs propriétés électrochimiques (13,14) fongicides (15, 16, 18) et biologiques (16,18). Ils peuvent également être utilisés comme agents de vulcanisation (19, 20) ou comme antioxydants (21).

Il est maintenant connu (22, 23) que les dithiocarbamato-complexes stabilisent les degrés d'oxydation élevés des métaux. Dans les coordinats soufrés, les caractères σ donneur et π accepteur sont assurés par les atomes de soufre. Le caractère particulier du groupement dithiocarbamate

réside dans la propriété qu'à l'atome d'azote d'enrichir le soufre en électrons par l'intermédiaire des orbitales π délocalisées du système plan constitué par l'atome d'azote, l'atome de carbone et les deux atomes de soufre avec pour conséquence un renforcement de l'ordre de la liaison C-N.

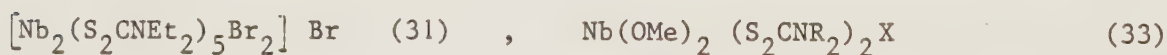
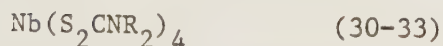


La stabilisation des degrés d'oxydation élevés des métaux est peut-être due au fait que le nombre d'oxydation formel ne représente pas la charge réelle portée par le métal puisque celle-ci peut être répartie sur le coordinaat :



Dans les composés actuellement connus, les dithiocarbamates sont presque toujours sous forme de chelates, symétriques ou non. Il existe néanmoins de rares cas où les dithiocarbamates sont des coordinats pontants (24 - 27) ou monodentés (28 , 29).

Les dithiocarbamato-complexes du niobium connus ont pour formule :



Dans tous ces complexes du niobium, les groupements dithiocarbamates sont sous forme de chelates plus ou moins symétriques. La coordinence est de 6 ou 8 pour les complexes du niobium (IV) et de 7 ou 8 pour les complexes du niobium (V). Aucune étude de résonnance paramagnétique électronique n'a été faite sur des dithiocarbamato-complexes du niobium (IV) avant l'étude portant sur des complexes pseudo-tétraédriques de formule générale : $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2\text{CNR})_2]\text{PF}_6$ que nous avons préparés.

III - RESULTATS

L'action de divers N,N -dialkyldithiocarbamates (dtc) d'ammonium ou de sodium sur le dérivé Cp_2NbCl_2 conduit à des complexes cristallins de couleur orangée, pour lesquels les résultats analytiques correspondent à la stoechiométrie $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{dtc})]\text{PF}_6$.

1) Les résultats conductimétriques correspondent bien d'après GEARY (38) à des électrolytes de type 1:1. La solution dans le nitrométhane, renferme donc des cations $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CNR}_2]^+$ et des anions PF_6^-

2) Etude infrarouge : La présence de ces anions est confirmée par les bandes d'absorption situées vers 845 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-F}}$) et vers 857 cm^{-1} ($\delta_{\text{F-P-F}}$). La constance des positions observées pour ces bandes d'absorption est due au fait que l'anion PF_6^- est bien individualisé dans ces composés. Les bandes d'absorptions attribuées au coordina $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ situées vers 3110 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), 1010 et 1020 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) et 815 cm^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$) montrent que l'entité (Cp_2Nb) est peu affectée lors de la substitution de deux ligands chlore par le coordina dithiocarbamate. Quelques bandes d'absorption, caractéristiques du groupement dithiocarbamate pour chacun de nos complexes sont présentées dans le tableau n° 2

$\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CN R}_2 \text{ PF}_6$						Attribution proposée
R = Me		R = Et		$\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4$		
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
1525	F	1510	F	1505	F	$\nu \text{ C} \cdots \text{N}$
1152	F	1151	m	1171	m	$\delta \text{ R-N-R}$
982	m	991	m	1010	m	$\nu \text{ C} \cdots \text{S}$

Tableau n° 2

Principales bandes d'absorption attribuées au groupement



D'après UGO et coll. (39) la présence d'une seule bande dans la région 950 à 1050 cm^{-1} , attribuable aux vibrations des liaisons $\text{C}\cdots\text{S}$, est caractéristique d'une forme chélate du groupement dithiocarbamate.

Pour ce qui est de la liaison carbone-azote, la bande d'absorption est comprise entre 1250 et 1350 cm^{-1} pour une simple liaison $\text{C}-\text{N}$ et entre 1640 et 1690 cm^{-1} pour une double liaison $\text{C}=\text{N}$. Dans les dithiocarbanato-complexes que nous avons préparés, la bande d'absorption due aux vibrations de la liaison $\text{C}\cdots\text{N}$ est située entre 1505 et 1525 cm^{-1} . L'ordre des liaisons $\text{C}-\text{N}$ et $\text{C}-\text{S}$ est renforcé par rapport aux dithiocarbamates salins de départ, (tableau n° 3) par suite d'un système d'électrons π englobant les atomes $\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{S}$. Ceci confirme que le groupement dithiocarbamate se trouve sous forme de chélate dans nos composés.

(Vibration :	R = Me	R = Et	R ₂ = (CH ₂) ₄
(Sel de sodium : Complexe: Δ :	(Sel de sodium : Complexe: Δ :	(Sel de sodium : Complexe: Δ :	(Sel de sodium : Complexe: Δ :
$\nu_{\text{C}\cdots\text{S}}$: 962 : 982 : + 20 :	985 : 991 : + 6 :	999 : 1010 : +11 :	
cm^{-1} :			
$\nu_{\text{C}\cdots\text{N}}$: 1480 : 1525 : + 45 :	1475 : 1510 : +35 :	1460 : 1505 : +45 :	
cm^{-1} :			

Tableau n° 3 : Augmentation Δ , lors de la chélation, du nombre d'ondes des bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons $\text{C}\cdots\text{N}$ et $\text{C}\cdots\text{S}$

$\nu_{\text{C}\cdots\text{N}}$ est plus élevé dans le cas du N,N-diméthyldithiocarbamate que dans le cas du N,N-diéthylthiocarbamate comme dans le cas d'autres séries de complexes (30, 33, 40).

Les résultats très concordants rapportés par plusieurs auteurs sur des liaisons métal-dithiocarbamate sont rassemblés dans le tableau n° 4, dans lequel nous avons fait figurer les bandes analogues correspondant à nos composés. Nous remarquons que ces résultats dépendent très peu du métal, mais en revanche il semble que la nature des substituants R ait de l'importance. PATEL et coll. (41) analysent en coordonnées normales des dial-

Influence du métal	ν_{M-S}	Réf.	Influence du groupement R	ν_{M-S}	Réf.
	cm^{-1}			cm^{-1}	
Ti(S ₂ CNEt ₂) ₄	357	30	Ti(S ₂ CNMe ₂) ₄	356	30
Zr(S ₂ CNEt ₂) ₄	357	30	Ti(S ₂ CNPr ₂) ₄	359	30
Sn(S ₂ CNEt ₂) ₄	382	30	Cp ₂ Ti(S ₂ CHNC ₆ H ₅)Cl	356	44
V(S ₂ CNEt ₂) ₄	361	30	Cp ₂ Ti(S ₂ CNHMeOC ₆ H ₅)Cl	376	44
Nb(S ₂ CNEt ₂) ₄	364	30	Cp ₂ Ti(S ₂ CNMe ₂)Cl ₂	368	48
Nb(S ₂ CNEt ₂) ₄	360	32	Cp ₂ Ti(S ₂ CNEt ₂)Cl ₂	363	48
Nb(S ₂ CNEt ₂) ₂ Cl ₃	367	34	CpTi(S ₂ CNPr ₂) ₂	369	49
Nb(S ₂ CNEt ₂) ₃ ^S	363	35	CpTi[S ₂ CN(CH ₂) ₅] ₂	360	49
Ta(S ₂ CNEt ₂) ₅	360	32	[Cp ₂ Nb(S ₂ CNMe ₂)]PF ₆	363	nos résultats)
Ta(S ₂ CNEt ₂) ₂ Cl ₃	367	34	[Cp ₂ Nb(S ₂ CNEt ₂)]PF ₆	365	
W(S ₂ CNEt ₂) ₄	365	32	[Cp ₂ NbS ₂ CN(CH ₂) ₄] ^S PF ₆	348	
Pa(S ₂ CNEt ₂) ₄ Cl	357	34			
Cp ₂ Ti(S ₂ CNEt ₂) ₂ Cl	363	44			
CpZr(S ₂ CNEt ₂) ₃	350	45			
Cp ₂ Zr(S ₂ CNEt ₂)Me	360	46			

Tableau n° 4 : Bandes d'absorption attribuées aux vibrations des liaisons métal-soufre dans les dithiocarbamato-complexes

kyldithiocarbamates de nickel (II) et leurs dérivés séléniés correspondants. Ces auteurs pensent que cette bande d'absorption qui varie peu est due à une déformation du groupe C-N-C et que la liaison Ni-S donnerait une bande à 410 cm^{-1} alors que cette bande serait à 307 cm^{-1} pour Ni-Se.

A la suite de ces travaux, NAKAMOTO et coll. (42), par analyse en coordonnées normales du composé $\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_2$, attribuent la bande à 375 cm^{-1} (qui ne peut être attribuée à $\delta_{\text{C-N-C}}$) aux vibrations de la liaison Pt-S. Ces auteurs constatent que ν_{PtS} augmente lorsque $\nu_{\text{C}\cdots\text{N}}$ diminue par suite de l'allongement du groupe R (lorsqu'on passe de H à Me ou Et) et que la position de la bande d'absorption correspondant à la liaison M-S dépend de la masse du métal, de la distance et des angles des liaisons, de la configuration générale du complexe.

3) Etude R.P.E.

A température ambiante, les spectres R.P.E. des dithiocarbamato-complexes pour lesquels $\text{R} = \text{Me}$ ou $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4$ en solution dans l'acétone ou l'acétonitrile ont l'allure de celui représenté, figure 7. Les spectres des deux composés sont très semblables. Ils comportent dix raies qui proviennent de l'interaction de l'électron célibataire 4 d du niobium (IV) avec le noyau ^{93}Nb de spin 9/2 et d'abondance naturelle 100 %.

Ces spectres confirment la présence du niobium (IV) dans le cation complexe. La constante de couplage A_{iso} (de l'ordre de 75 gauss) est plus faible que celle déterminée dans le cas des dithiophosphato-complexes $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P(OR)}_2]\text{PF}_6$ (A_{iso} environ 82 gauss- voir chapitre III).

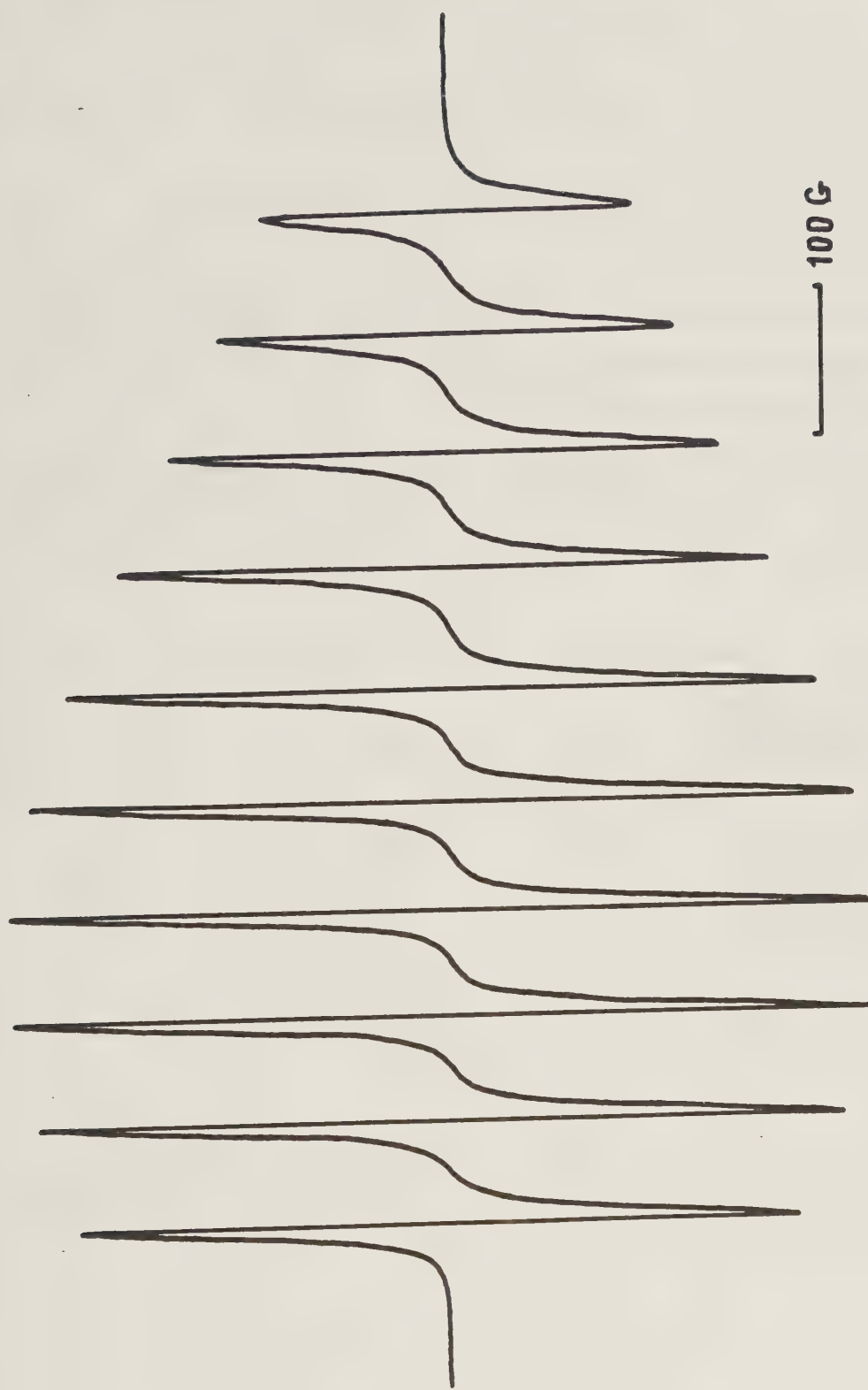


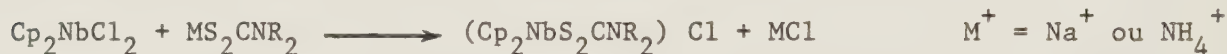
Figure 7 - Spectre RPE de $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4]\text{PF}_6$

solvant : CH_3CN

température : 22°C

III - DISCUSSION ET CONCLUSION

La synthèse des N,N-dialkyldithiocarbamato dérivés s'effectue en deux étapes que nous résumons par les schémas suivants :



Les mesures conductimétriques, des solutions dans le nitrométhane, sont en accord avec l'existence d'un cation $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CNR}_2]^+$ pour lesquels les spectres d'absorption infrarouge indiquent la présence d'un groupement S_2CNR_2 sous forme de chélate.

L'étude R.P.E. confirme qu'il s'agit de complexes du niobium (IV). Ces résultats et l'étude d'ALCOCK (5) portant sur la géométrie des orbitales permettent de proposer pour ces cations une structure pseudo-tétraédrique (figure 8).

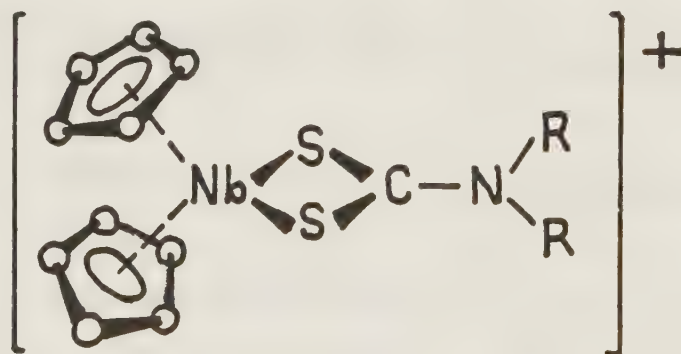


Figure 8 : Structure proposée pour les cations $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CNR}_2]^+$

Les cations $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CNR}_2]^+$ sont tout à fait comparables sur les plans géométriques et magnétiques à ceux du vanadium (autre métal du groupe V), de formule $[\text{Cp}_2\text{VS}_2\text{CNR}_2]^+$ préparés par CASEY et THACKERAY (50). Ce sont des complexes de type d^1 à 17 électrons.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

1) Préparation des hexafluorophosphates de dialkyldithiocarbamate bis (η^5 -cyclopentadiényl)niobium $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CNR}_2]\text{PF}_6$ avec R = Me, Et et R₂ = (CH₂)₄

500 mg de dichloro-bis (η^5 -cyclopentadiényl)niobium ($1,7 \cdot 10^{-3}$ mole) sont ajoutés à 50 cm³ d'une solution méthanolique renfermant un excès de dialkyldithiocarbamate de sodium (ou d'ammonium) (environ 1 g). Après agitation et chauffage à 50°C le mélange est filtré pour éliminer le chlorure de sodium (ou d'ammonium). L'addition d'hexafluorophosphate d'ammonium à la solution fait apparaître un précipité orangé qui est filtré, lavé à l'eau et au méthanol, puis séché sous pression réduite avant d'être recristallisé dans l'acétonitrile ou l'acétone.

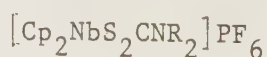
2) Analyses (tableau n° 5)

R ₂		C	H	N	S	Nb
		% masse	% masse	% masse	% masse	% masse
Me ₂	calc.	31,97	3,28	2,87	13,11	19,04
	---	---	---	---	---	---
	tr.	32,21	3,34	3,15	12,61	17,97
Et ₂	calc.	34,89	3,87	2,70	12,40	18,01
	---	---	---	---	---	---
	tr.	33,39	3,89	2,60	11,12	19,00
(CH ₂) ₄	calc.	35,09	3,50	2,72	12,45	18,09
	---	---	---	---	---	---
	tr.	33,13	3,53	2,36	11,02	19,37

Tableau n° 5 : Résultats des analyses chimiques des composés $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CNR}_2]\text{PF}_6$

R = Me		R = Et		R ₂ = (CH ₂) ₄	
Nombre d'ondes	Intensité	Nombre d'ondes	Intensité	Nombre d'ondes	Intensité
cm ⁻¹		cm ⁻¹		cm ⁻¹	
3110	m	3125	m	3115	m
1525	F large	1510	F	1505	F
		1350	f	1340	f
		1298	m	1257	mf
		1277	mF	1224	f
		1203	mF	1190	f
1152	F large	1151	m	1171	m
1120	f	1121	f	1155	f épaul.
		1096	m	1120	f
1070	f	1076	m	1070	f
1055	f	1065	m	1021	m
1921	l	1024	m	1010	m
1010	m	1010	m	965	f épaul.
984	m	991	mf	950	m
950	f épaul.	915	mf	940	f épaul.
940	f			920	mf
890	} TF	845	} TF	845	TF large
à		à		825	TF
800		815		775	m
		780		695	f épaul.
557	TF	560	F	557	TF
		555	TF	547	F
440	m	490	f	449	f
				415	f
389	m	396	m	390	mf
363	m	365	m	360	f
324	f	319	f	348	m
299	m	300	m	297	m

Tableau n° 6 : Bandes d'absorption infrarouge des composés



3) Propriétés physiques

Ce sont des solides rouge-orangé bien cristallisés. Ils sont très facilement oxydables ; par exemple l'oxygène ou le soufre réagissent pratiquement instantanément avec ces complexes. Ils sont solubles dans l'acétone, et l'acétonitrile, assez solubles dans le nitrométhane ou les alcools à chaud, pratiquement insolubles dans l'eau et, le chloroforme, le benzène, l'éther. Contrairement à ce qui se passe avec l'alcool et l'acétone, les complexes recristallisés dans l'acétonitrile sont exempts de solvant, mais ils s'altèrent après quelques semaines à la température ambiante. Il apparaît que les complexes préparés directement dans l'alcool sont les plus stables.

4) Spectres d'absorption infrarouge (tableau n° 6)

5) Conductimétrie : (tableau n° 7)

Composé	Concentration:	Λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$)
	mole . 10^{-3}	en solution dans MeNO_2
$[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CN Me}_2]\text{PF}_6$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	88
$[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CN Et}_2]\text{PF}_6$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	90
$[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CN CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]\text{PF}_6$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	88

Tableau n° 7 : Conductivité molaire des dithiocarbamato-complexes

Valeur attendue pour des électrolytes de type 1:1 d'après
GEARY (38) : de 60 à 115 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$

6) Résonance paramagnétique électronique : les spectres sont enregistrés à température ambiante. Les valeurs expérimentales du champ ($H_1, H_2 \dots H_{10}$) correspondant à chacune des dix raies observées sont déterminées par pointage sur le spectre (voir tableau n° 8).

$[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CN Me}_2] \text{PF}_6$		$[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CN (CH}_2)_4] \text{PF}_6$	
solvant acétone		solvant acétonitrile	
$A_{\text{iso}} = 73,3 \text{ G}$		$A_{\text{iso}} = 76,0 \text{ G}$	
Valeurs (expérimentales)	Valeurs corrigées	Valeurs (expérimentales)	Valeurs corrigées
H_1 2988,4	2992,5	2977,6	2982,0
H_2 3055,7	3066,7	3046,6	3058,4
H_3 3123,7	3139,5	3117,2	3134,2
H_4 3194,0	3212,8	3189,4	3209,6
H_5 3338,9	3358,5	3339,7	3360,8
H_7 3414,0	3431,6	3417,5	3436,4
H_8 3490,4	3504,58	3496,7	3511,9
H_9 3568,8	3578,18	3578,0	3588,1
H_{10} 3648,9	3651,31	3660,9	3664,4
$H_{\text{iso}} = 3322,2 \text{ G}$		$H_{\text{iso}} = 3323,1 \text{ G}$	
$g_{\text{iso}} = 1,986$		$g_{\text{iso}} = 1,986$	

Tableau n° 8 : Spectre R.P.E. des dithiocarbamato-complexes à température ambiante : valeurs expérimentales et valeurs corrigées des champs (en G) correspondant aux dix raies observées à la fréquence de 9235 MHz.

La constante de couplage isotrope A_{iso} pour chaque spectre est la moyenne des valeurs de

$$\frac{H_{11-n} - H_n}{11 - 2n} \quad \text{avec } n < 5 \text{ est égale à } 76,0 \text{ G}$$

lorsque $R_2 = (CH_2)_4$ et à 73,3 G lorsque $R = Me$.

Ces valeurs élevées nécessitent d'effectuer des corrections du second ordre pour la détermination des champs théoriques correspondant à chacune des dix raies. Ces corrections s'effectuent à l'aide de l'équation de BREIT-RABI. Les valeurs théoriques se déduisent des valeurs expérimentales par la formule :

$$H_n \text{ corrigé} = H_n + \frac{x_n \cdot A_{iso}^2}{4 H_n \text{ corrigé}}$$

où les coefficients x_n sont les suivants :

$x_1 = x_{10} = 9$; $x_2 = x_9 = 25$; $x_3 = x_8 = 37$; $x_4 = x_7 = 45$; $x_5 = x_6 = 49$
(voir tableau n° 8).

La valeur de H_{iso} , donnée par la relation

$$H_{iso} = \frac{H_1 \text{ corrigé} + H_{10} \text{ corrigé}}{2}$$

permet d'accéder à g_{iso} à l'aide de la formule classique $h\nu = g_{iso} \beta H_{iso}$

avec

$$\begin{aligned} h &= 6,6262 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s.} \\ \nu &= 9235 \text{ MHz} \\ \beta &= 9,2741 \cdot 10^{-21} \text{ erg.G}^{-1} \end{aligned}$$

CHAPITRE II

L'HEXAFLUOROPHOSPHATE DE μ -TETRATHIOPHOSPHATO
DI[BIS (η^5 -CYCLOPENTADIENYL)NIOBIUM]

I - INTRODUCTION

Le premier tétrathiophosphate $\text{Na}_3 \text{PS}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ est connu depuis 1905 (51). Quelques années plus tard, EPHRAÏM et coll. (52) préparent plusieurs tétrathiophosphates ioniques par action de sulfures alcalins ou alcalino-terreux sur le sulfure de phosphore (V). Les structures radiocristallographiques des composés K_3PS_4 (53) et $\text{K}_3\text{PS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (54) montrent que les ions PS_4^{--} ont une structure tétraédrique et les distances phosphore-soufre sont comprises entre 202,9 et 206,1 pm dans $\text{K}_3\text{PS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aucun tétrathiophosphato-complexe n'est signalé dans la littérature. La synthèse peut être réalisée par l'intermédiaire d'un tétrathiophosphate alcalin, mais l'action directe de P_4S_{10} sur le dichlorobis(η^5 -cyclopentadiényl)niobium nous a permis d'obtenir le composé cherché.

II - RESULTATS

L'analyse chimique révèle que ce composé a pour formule brute :



La masse molaire n'a pas pu être déterminée ni par cryométrie (composé trop peu soluble dans le benzène) ni par spectrographie de masse (composé non volatil).

L'étude infrarouge permet de préciser la nature de ce composé.

La présence de l'anion PF_6^- est révélée par la bande d'absorption $\nu_{\text{P-F}}$ vers 845 cm^{-1} et la vibration $\delta_{\text{F-P-F}}$ est probablement située vers 555 cm^{-1} . La formule du composé est donc



Les bandes d'absorption situées vers 827 cm^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$), 1010 et 1023 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) et 3110 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) confirment la présence des groupements $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

La bande fine pointée à 337 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations $\nu_{\text{Nb-S}}$ (tableau n° 4, page 158).

Le groupement PS_4 serait responsable des autres bandes intenses situées à 545 , 550 et 568 cm^{-1} (55).

Les mesures conductimétriques sont en accord avec la présence d'un électrolyte de type 1:1 (38). La solution dans le nitrométhane comporterait donc des anions PF_6^- et des cations $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{PS}_2\text{NbCp}_2]^+$.

III - DISCUSSION - CONCLUSION

L'obtention de ce tétrathiophosphato-complexe par action du sulfure de phosphore (V) sur le dichloro-bis (η^5 -cyclopentadiényl)niobium n'a rien qui puisse surprendre. Les réactions dans lesquelles intervient l'anhydride phosphorique conduisent à des phosphates, il est logique que P_4S_{10} donne naissance à des tétrathiophosphates. C'est le premier complexe de ce type. La position de ce groupement en pont entre deux entités Cp_2Nb présente un intérêt pour l'étude des propriétés magnétiques de ce composé. En effet le cation complexe renferme deux électrons célibataires qui peuvent donner lieu à des couplages avec les deux noyaux ^{93}Nb de spin 9/2 et le noyau ^{31}P de spin 1/2. Malheureusement les essais effectués en R.P.E. se sont révélés décevants. Les spectres de solutions dans l'acétonitrile sont semblables à ceux des dithiophosphates présentés plus loin. Aucun couplage supplémentaire attribuable à la présence d'un troisième noyau actif dans le cation, n'est mis en évidence. Il est possible que l'acétonitrile réagisse sur le cation. Nous avons observé que ce composé est très réactif, surtout vis-à-vis de l'oxygène.

L'étude structurale n'a pas pu être faite par manque de monocristaux, mais compte-tenu de la structure des tétrathiophosphates (53,54), par comparaison avec les phosphato- et les thiophosphato-complexes, nous proposons pour le cation la structure représentée figure 9.

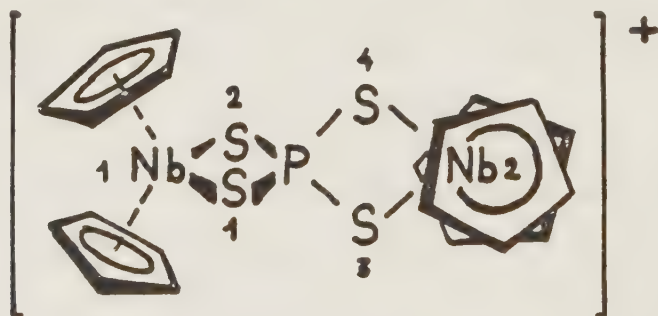
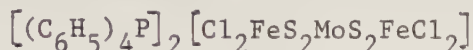


Figure 9 - Structure probable du cation $[Cp_2NbS_2PS_2NbCp_2]^+$

L'atome de phosphore est situé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes de soufre. Les plans $Nb_1S_1PS_2$ et $Nb_2S_3PS_4$ sont orthogonaux. L'environnement autour de chaque niobium est pseudotétraédrique. C'est un cation complexe dinucléaire du niobium (IV) à 17 électrons.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de COUCOUVANIS et Coll. (56) concernant la structure du composé :



Ce complexe hétérotrinucléaire du fer (II) et du molybdène (VI) comporte un groupement pontant MoS_4 tétraédrique. Les distances Mo-S sont égales à 220,4 pm et les angles SMoS valent 109,5 degrés.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

1) Préparation de l'hexafluorophosphate de μ tétrathiophosphato di[bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium]



1 g ($3,4 \cdot 10^{-3}$ mole) de dichlorure de bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium et 3 g de sulfure de phosphore (V) ($6,78 \cdot 10^{-3}$ mole) sont chauffés dans 50 cm³ de toluène ou d'éther vers 40-50°C pendant 2 heures. Les solides en suspension virent au vert (mélange de jaune et de bleu) ou parfois au bleu. Le liquide est alors éliminé sous pression réduite. On extrait à l'acétone le composé bleu formé. Le solide résiduel après évaporation de l'acétone est dissous dans l'alcool méthylique ou éthylique et la solution obtenue est filtrée sur de l'hexafluorophosphate d'ammonium. Presque immédiatement il se forme des paillettes violettes. Il faut filtrer rapidement, laver à l'eau et sécher sous pression réduite. Le rendement est très faible : au maximum 100 mg de produit, sont ainsi obtenus.

2) Analyses

	C	H	S	P	F
% Calculé	32,00	2,67	17,07	8,27	15,20
% Trouvé	32,09	2,76	16,58	9,32	15,25

Résultats des analyses du composé $[Cp_2NbS_2PS_2NbCp_2]PF_6$

3) Propriétés physiques

C'est un solide à l'odeur particulièrement désagréable. Il est soluble dans l'acétone et le nitrométhane, peu soluble dans l'alcool

avec lequel il réagit lentement, insoluble dans le benzène.

4) Mesures conductimétriques

La conductivité molaire déterminée à 23°C dans le nitrométhane à la concentration de 10^{-3} mole.l⁻¹ est égale à 82 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$.

5) Spectre d'absorption infrarouge (tableau n° 9)

(	:	)
(	Nombre d'ondes	(
(	cm ⁻¹	)
(	-----	)
(	3110	f
(	1167	f
(	1151	f
(	1121	f
(	1080	f
(	1022	mf
(	1010	m
(	928	f
(	880	} massif TF
(	870	
(	845	
(	827	
(	588	tf
(	569	F
(	560	F
(	555	F
(	536	F
(	381	f
(	352	tf
(	337	m
(	245	f
(	230	f
(	:	)
(	:	)

Tableau n° 9 : Bandes d'absorption infrarouge du composé



CHAPITRE III

LES DIALKYLDITHIOPHOSPHATO-COMPLEXES

I - INTRODUCTION

Nous venons de voir que le sulfure de phosphore (V) en suspension dans le toluène ou l'éther réagit avec le dichloro bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium pour former un tétrathiophosphato-complexe. En présence d'alcool ROH, nous formons des 0,0'-dialkyldithiophosphates qui conduisent à des complexes d'autant plus stables que les acides de LEWIS sont plus "mous".

Les thiophosphato-complexes présentent un intérêt tant du point de vue théorique que pratique. En plus des propriétés structurales, magnétiques ou spectroscopiques particulières, certains d'entre eux sont des agents anticancérigènes (57), insecticides (57) ; d'autres sont des inhibiteurs de corrosion (58), conseillés comme additif dans certaines huiles (58, 59) ou sont des agents de vulcanisation (60).

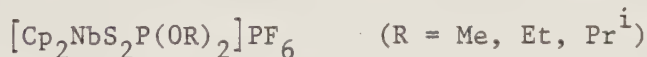
Jusqu'alors les thiophosphates du niobium (IV) n'étaient pas connus. Quelques dithiophosphatocomplexes du niobium (V) ont été étudiés par PANTALEO et coll. (61). Ce sont des complexes ioniques dans lesquels le niobium est probablement heptacoordiné. Ils correspondent à la formule générale $\text{NbX}(\text{OR})_2 (\text{S}_2\text{P}(\text{OR}')_2)_2$ avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$ et $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_6\text{H}_{11}$.

Mc GINNIS et coll. (62) ont isolé le composé $\text{Nb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4$.

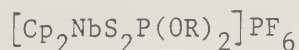
Nous avons obtenu des dialkyldithiophosphato-complexes du niobium (IV) d'une part et du niobium (V) d'autre part. Les propriétés structurales et magnétiques de ces composés seront comparées avec celles des dithiophosphato-complexes décrits dans la littérature.

II - RESULTATS

- 1) Les hexafluorophosphates de 0,0'-dialkyldithiophosphato bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium :



Les solutions alcooliques obtenues après réaction du sulfure de phosphore (V) réagissent avec le dichlorobis (η^5 -cyclopentadiényl)niobium. L'addition d'hexafluorophosphate d'ammonium permet d'obtenir des composés cristallisés dont les analyses chimiques sont en bon accord avec la formule :



REMARQUE :

Nous n'avons pas réussi à obtenir le composé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P}(\text{OBu}^t)_2]\text{PF}_6$ à l'état pur. Son spectre R.P.E. a pu néanmoins être étudié (voir plus loin).

La spectrographie de masse confirme l'existence du cation $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P(OR)}_2]^+$.

Les résultats conductimétriques correspondent à la présence d'un électrolyte de type 1:1 en solution dans le nitrométhane (38). Les valeurs trouvées sont tout à fait comparables à celle déterminée par CASEY et coll. (50) dans le cas du composé $[\text{Cp}_2\text{VS}_2\text{P(OMe)}_2]\text{PF}_6$ pour lequel $\Lambda = 101 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$ pour une solution dans le nitrométhane refermant $10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$.

Les spectres d'absorption infrarouge permettent d'entrevoir la présence des différents groupements, mais l'existence de plusieurs bandes d'absorption très voisines dans plusieurs régions du spectre, rendent l'attribution délicate.

La position du massif d'absorption attribuable à $\nu_{\text{P-F}}$ situé vers 840 cm^{-1} est difficile à pointer en raison de l'intensité de la bande $\gamma_{\text{C-H}}$ du groupe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) vers 820 cm^{-1} .

La bande d'absorption vers 555 cm^{-1} attribuable à $\delta_{\text{F-P-F}}$ est située dans la même région que les bandes d'absorption dues à $\nu_{\text{P-S}}$. Pour effectuer l'attribution nous avons tenu compte du fait que l'anion PF_6^- est généralement peu perturbé par son environnement.

La vibration $\nu_{\text{C-H}}$ du groupement ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) apparaît à 3120 cm^{-1} tandis que $\gamma_{\text{C-H}}$ de ce même groupement est pointé vers 1010 et 1020 cm^{-1} .

En plus des bandes d'absorption liées aux différents groupes alkyles, la présence de deux bandes vers 540 et 640 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu_{\text{P-S}}$ (55) attestent de la présence du groupement $(\text{RO})_2\text{PS}_2$. La position de ces vibrations indique que l'ordre des liaisons phosphore-soufre est compris entre 1 et 2 (63, 64). Il faut remarquer que $\nu_{\text{P-S}}$ situé vers 640 cm^{-1} voit son nombre d'ondes diminuer lorsque la longueur du groupement alkyle augmente.

La bande d'absorption due aux liaisons Nb-S apparaît vers 350 cm^{-1} lorsque $\text{R} = \text{Me}$ ou Et et à 370 cm^{-1} lorsque $\text{R} = \text{Pr}^i$. Elle reste dans un domaine tout à fait comparable à celui trouvé dans le cas des dithiocarbanato-complexes ($\nu_{\text{P-S}}$ de 348 à 365 cm^{-1}).

Nous n'avons pas obtenu de spectre R.M.N convenable en raison du paramagnétisme de ces composés.

Le spectre R.P.E. effectué à température ordinaire (figure 10) se compose de deux groupes de 10 raies. Ces dix raies résultent du couplage hyperfin de l'électron célibataire 4 d avec le noyau ^{93}Nb de spin $9/2$ d'abondance 100 %

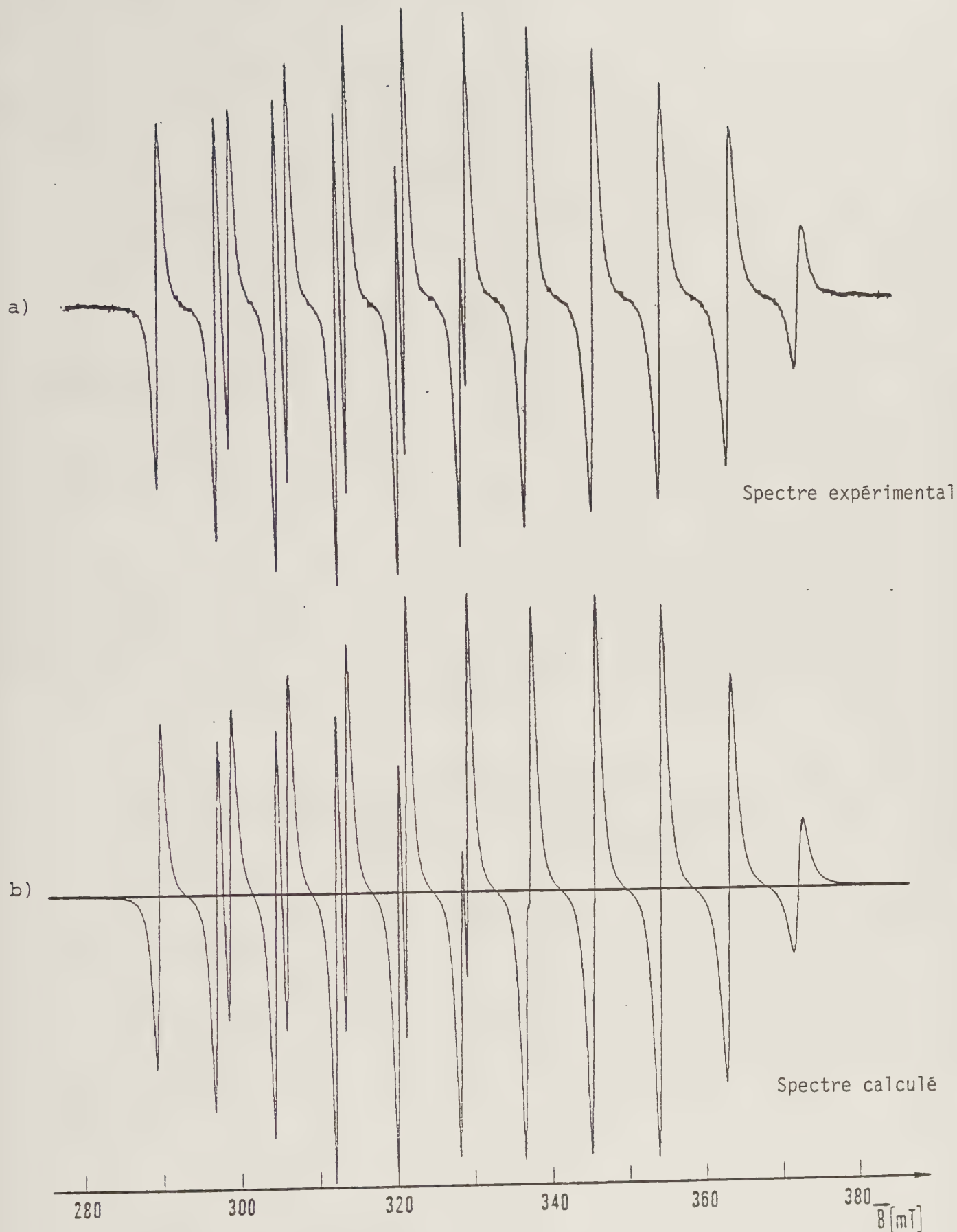
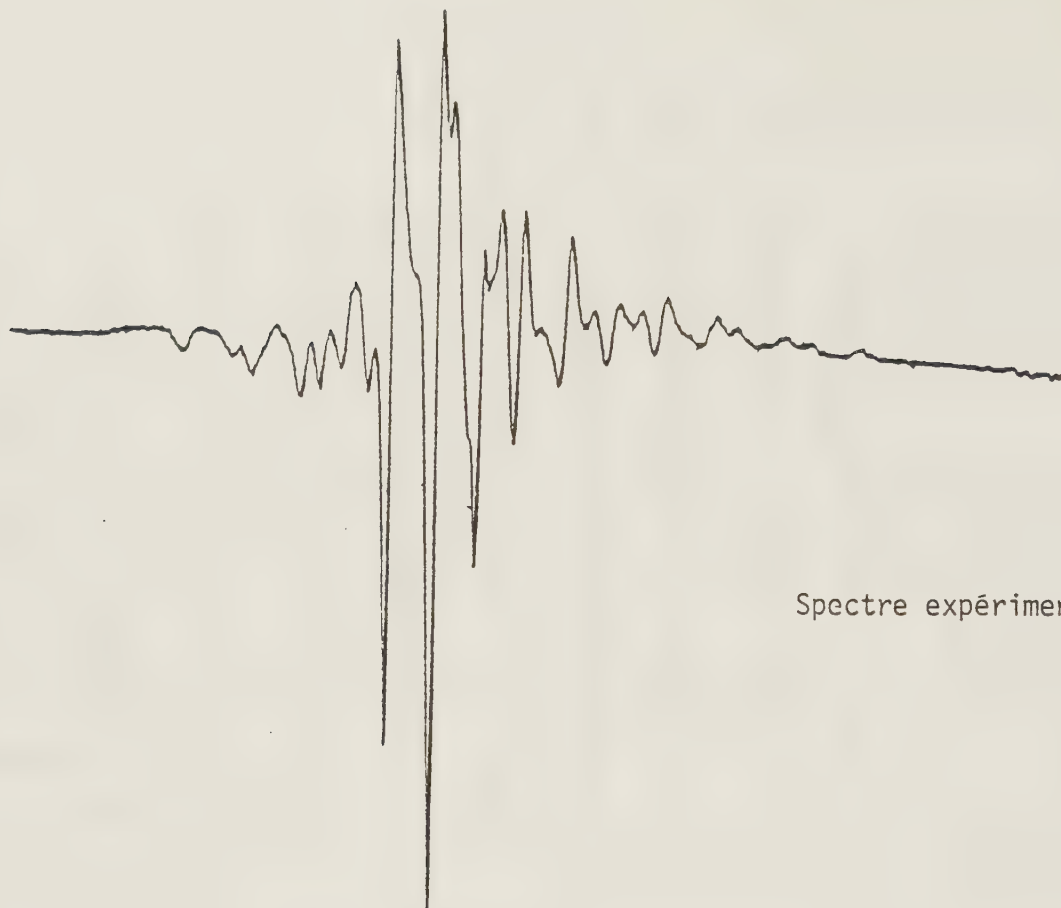


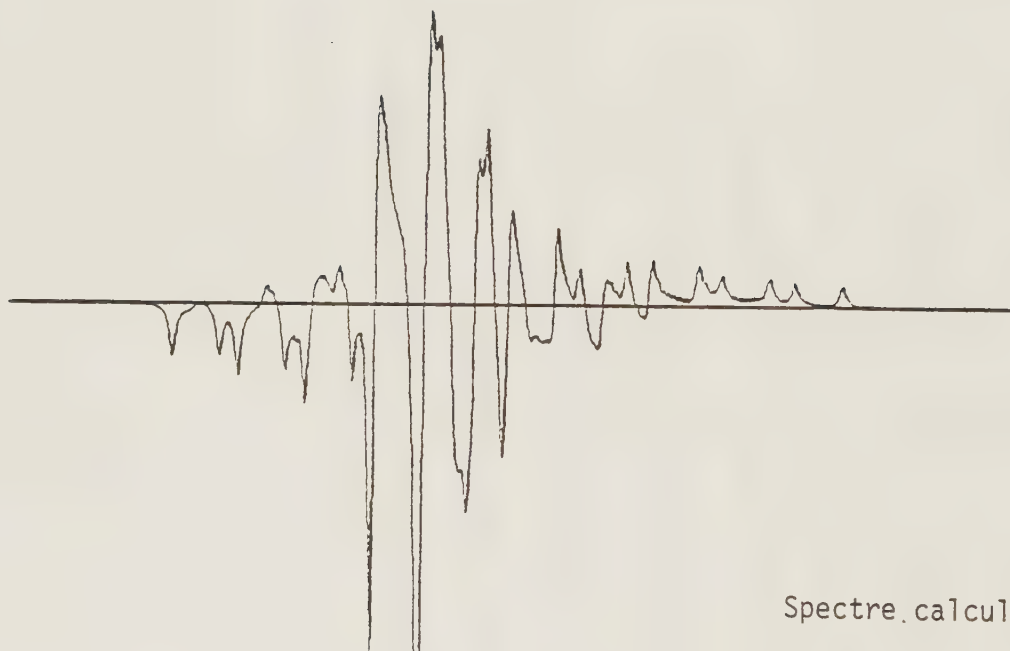
Figure 10 - Spectre RPE du composé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P}(\text{OEt})_2]\text{PF}_6$
Température 293°K. Solvant acétone

a)



Spectre expérimental

b)



Spectre calculé

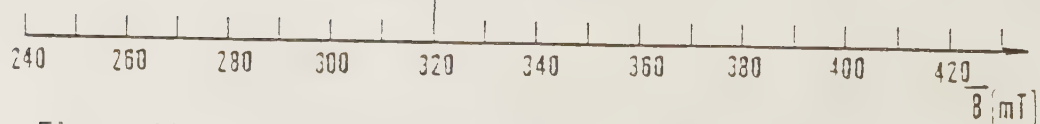


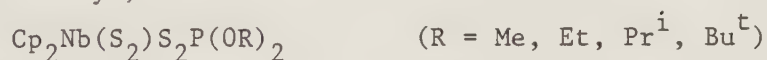
Figure 11 - Spectre RPE du composé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P}(\text{OEt})_2]\text{PF}_6$
Température 130°K. Solvant acétone

ce qui révèle la présence d'espèces paramagnétiques du niobium (IV). Chacune de ces raies est dédoublée par le couplage superhyperfin de l'électron 4 d célibataire du niobium avec le noyau ^{31}P de spin 1/2. Les spectres réalisés à basse température (figure 11 a) permettent de calculer les constantes de couplage anisotropes (voir partie expérimentale). Nous notons une anisotropie très nette de la constante de couplage relative au niobium : $A_z \approx 75 \text{ G}$ et $\frac{1}{2} (A_x + A_y) \approx 53 \text{ G}$. La valeur du facteur de LANDE, g permet de situer l'électron célibataire dans l'orbitale $d(x^2 - y^2)$.

La constante de couplage isotrope plus grande pour ^{31}P ($a \approx 92 \text{ G}$) que pour ^{93}Nb ($A \approx 82 \text{ G}$) est le signe d'une forte délocalisation de l'électron 4 d célibataire vers les orbitales du phosphore. Cette délocalisation est plus importante dans ce cas que dans les composés identiques du vanadium (50). Les valeurs des constantes de couplage $a_z \approx 1/2 (a_x + a_y)$ relatives à ^{31}P donnent à penser que l'orbitale responsable a un caractère s.

Une simulation de spectre R.P.E. (figures 10, 11) réalisée dans le cas de ces complexes par LIVAGE et coll. (65) permet d'affirmer que le couplage de l'électron célibataire 4 d du niobium avec le noyau ^{31}P se fait par l'intermédiaire des atomes de soufre du cycle tétragonal. Ceci permet de rejeter l'hypothèse d'une interaction transcyclique directe des orbitales des atomes de niobium et de phosphore, avancée par plusieurs auteurs (50 , 66).

2) Les disulfuro 0,0'-dialkyldithiophosphato bis (η^5 -cyclopentadiényl)niobium :



Les résultats des analyses chimiques, effectuées sur les solides obtenus sans addition d'hexafluorophosphate d'ammonium, sont en accord avec la formule $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$.

Les mesures conductimétriques correspondent à des composés moléculaires en solution dans le nitrométhane. Il faut remarquer la très faible conductivité molaire relevée dans le cas du composé $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$. La spectrographie de masse ne permet pas de déterminer la masse molaire.

a) Etude infrarouge :

La présence du groupement $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ est confirmée par les bandes d'absorption situées vers 820 cm^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$), 1015 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) et vers 3100 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$). Nous remarquons que les bandes d'absorption dues à $\delta_{\text{C-H}}$.

sont peu influencées par les substituants R du groupe dithiophosphate. Par contre, pour chaque composé $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$, il existe plusieurs bandes d'absorption dues aux vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ du groupe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. Ceci peut être dû à une non équivalence des liaisons C-H dans le composé solide.

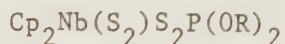
En plus des bandes d'absorption propres aux divers substituants R, nous notons la présence vers 665 cm^{-1} d'une bande forte attribuable aux vibrations des liaisons P = S. Une des bandes situées vers 540 cm^{-1} est attribuable aux vibrations des liaisons P-S (55). Il semble donc que le groupement $\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$ soit monodenté.

Dans les composés voisins du niobium (67 a, 68) la bande d'absorption $\nu_{\text{S-S}}$ est pointée vers 540 cm^{-1} . La présence dans notre cas de vibrations P-S dans cette région ne nous permet pas de donner une attribution précise et l'étude infrarouge ne permet donc pas d'affirmer sans ambiguïté la présence du groupe S_2 dans la molécule.

La présence de plusieurs liaisons NbS dans la molécule est la cause de l'apparition de plusieurs bandes d'absorption dans la région 350 à 420 cm^{-1} . Il est par conséquent impossible de faire une attribution plus complète.

b) Etude R.M.N. :

La finesse des pics observés sur les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P indique que les complexes sont diamagnétiques. La position, l'intensité et la structure fine des signaux corroborent la formule de type



Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage (voir partie expérimentale) sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour des dérivés contenant les mêmes coordinats.

Il faut noter que la présence de phosphore dans le coordinat soufré se traduit par des dédoublements sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C par suite de l'existence de couplages supplémentaires avec le noyau de ^{31}P ($I = 1/2$).

A titre d'exemple, nous discutons ci-dessous les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P du dérivé correspondant à $\text{R} = \text{Pr}^i$. Sur le spectre ^1H (figure 12) apparaissent comme attendu, trois signaux :

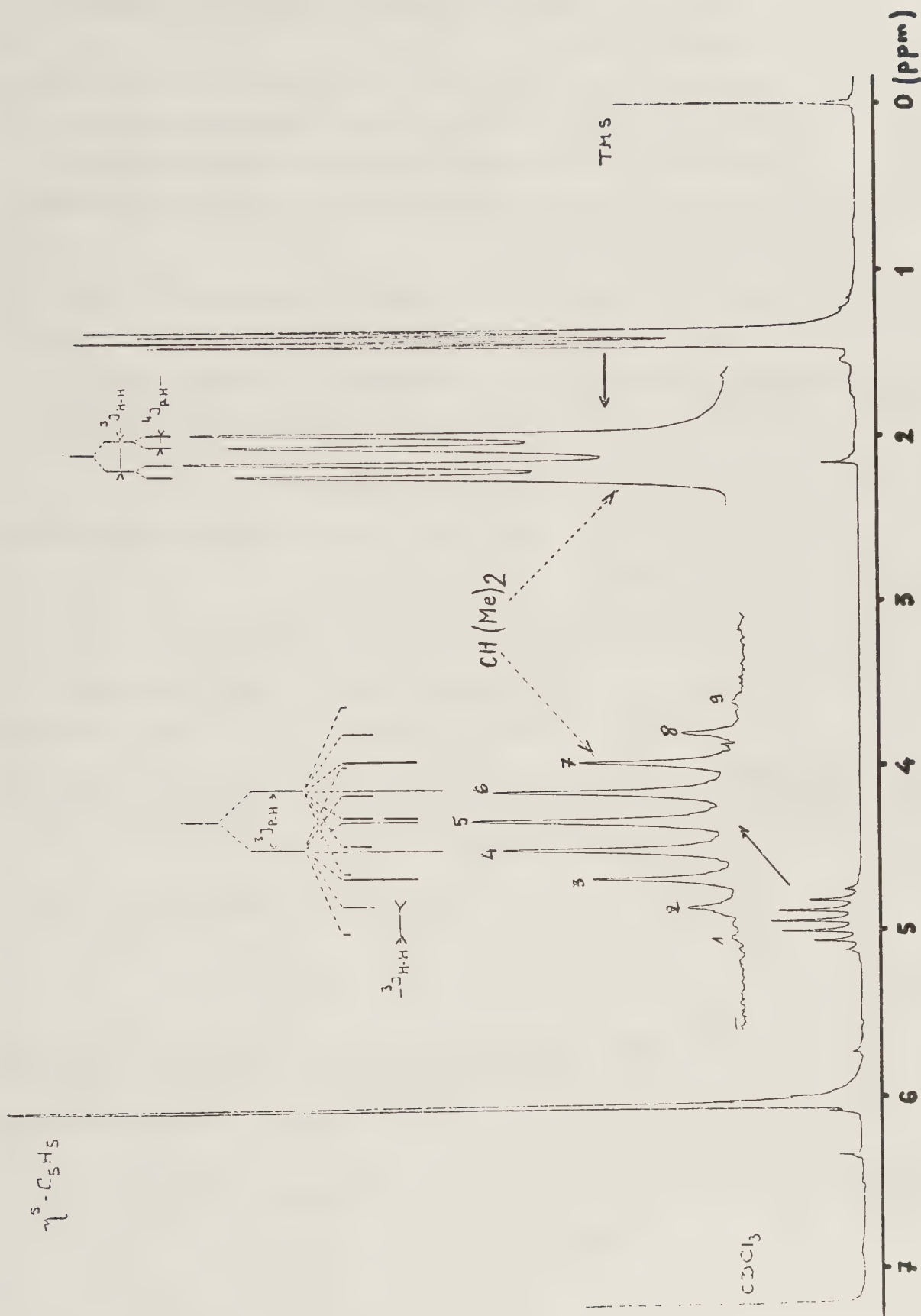


Figure 12 - Spectre RMN ^1H du composé $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2$
solvant CDCl_3

- un singulet ($\delta = 6,08$ ppm) attribuable aux atomes d'hydrogène des groupes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.
- un doublet de doublet ($\delta = 1,42$ ppm) assignable aux atomes d'hydrogène des groupes CH_3 , la structure fine provenant d'un premier couplage avec l'autre atome d'hydrogène du groupe isopropyle $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$ Hz et d'un second couplage avec l'atome de phosphore $^4J_{\text{P-H}} = 2,6$ Hz.
- un multiplet (centré vers 4,95 ppm) et attribuable à l'atome d'hydrogène porté par le carbone tertiaire dans chacun des deux groupes isopropyles. Nous reviendrons ultérieurement sur la nature exacte de ce multiplet qui avait été initialement interprété comme étant un septuplet provenant d'un couplage avec les six atomes d'hydrogène des groupes méthyles ($^3J_{\text{H-H}} = 6,2$ Hz et $^3J_{\text{P-H}}$ égal à zéro ou au minimum trop faible pour être mesuré).

En RMN ^{13}C (voir figure 13), on observe trois signaux :

- un singulet ($\delta = 109,0$ ppm) situé dans la région habituelle pour les atomes de carbone de groupes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) liés au niobium.
- un doublet ($\delta = 24,1$ ppm) attribuable aux atomes de carbone des quatre groupes CH_3 équivalents, la structure en doublet provenant d'un couplage avec le phosphore ($^3J_{\text{P-C}} = 6$ Hz).
- un doublet ($\delta = 72,2$ ppm) assignable à l'atome de carbone tertiaire des deux groupes isopropyles, la structure fine ayant la même origine que ci-dessus ($^2J_{\text{P-C}} = 8$ Hz).

En RMN ^{31}P (figure 14), un seul signal apparaît ($\delta = 108,9$ ppm).

Ce signal est un triplet par suite du couplage avec l'hydrogène des deux groupes CH équivalents ($^3J_{\text{P-H}} = 12,1$ Hz). Il faut noter qu'aucune structure fine n'a été relevée pour chacune des bandes de ce triplet, bien que le couplage du phosphore avec les hydrogènes des groupements CH_3 ait été observé en RMN ^1H ($^4J_{\text{P-H}} = 2,6$ Hz).

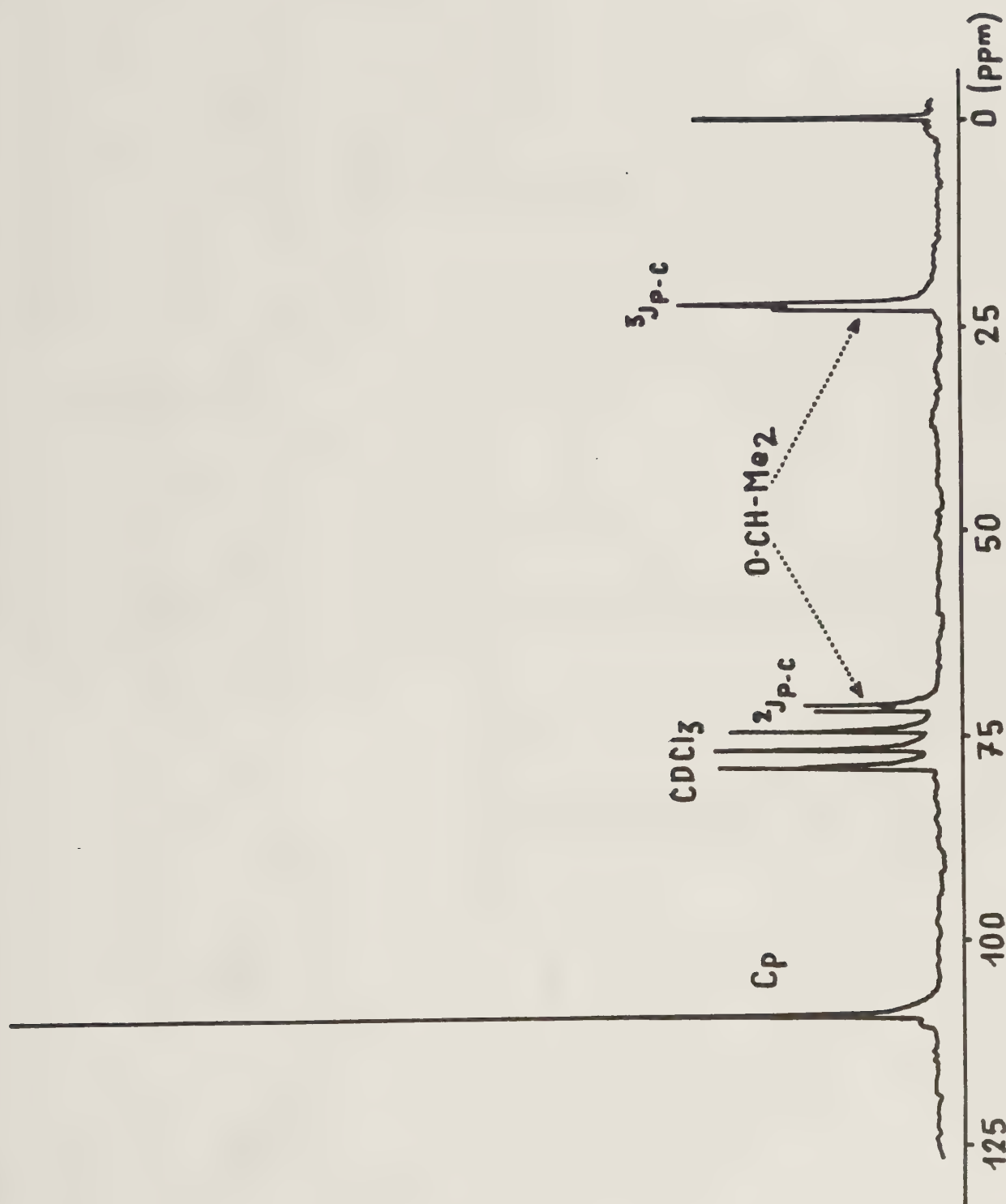


Figure 13 - Spectre RMN ^{13}C du composé $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2$

solvant CDCl_3 - référence interne TMS

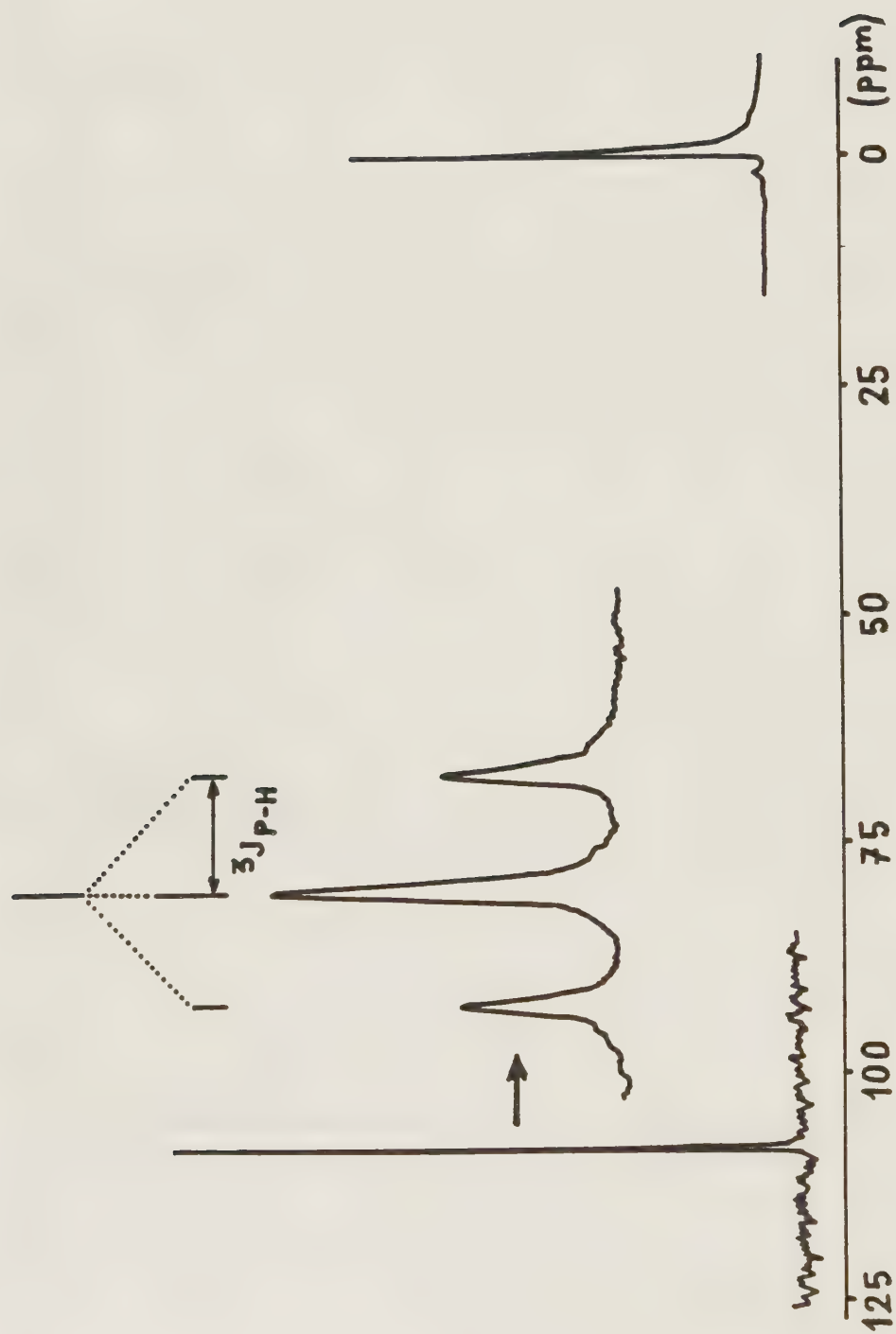
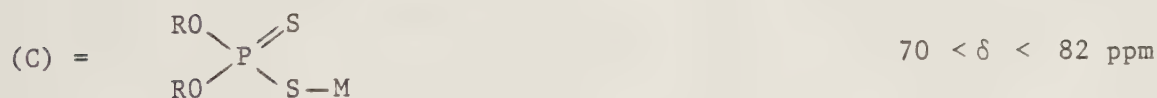
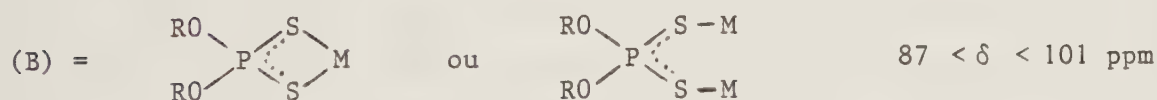
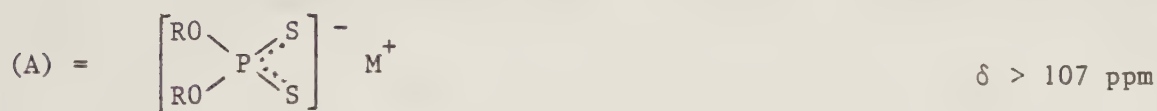


Figure 14 - Spectre RMN ^{31}P du composé $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2$
 solvant CDCl_3 - référence externe H_3PO_4

La mise en évidence d'une forte constante de couplage $^3J_{P-H}$ permet alors d'interpréter de façon correcte le massif attribuable à l'atome d'hydrogène de chacun des groupes CH (voir figure 12). Le multiplet observé résulte du couplage de l'hydrogène concerné avec les six hydrogènes des deux méthyles appartenant au même groupe isopropyle d'une part ($^3J_{H-H} = 6,2$ Hz) et avec l'atome de phosphore d'autre part ($^3J_{P-H} = 12,1$ Hz). Le fait que les deux constantes de couplage soient très proches du rapport 1/2 confère au spectre une simplicité décevante. Le multiplet n'est donc pas un septuplet comme interprété initialement, mais un massif à neuf raies dont les deux extrêmes sont peu intenses. L'examen des intensités relatives des pics confirme cette analyse comme le montre le tableau ci-dessous :

	pic 2/pic 5	pic 3/pic 5	pic 4/pic 5
Expérimental	0,19	0,55	0,88
Théorique (avec couplage avec P)	0,20	0,53	0,87
Théorique (sans couplage avec P)	0,005	0,30	0,75

D'après GLIDEWELL (69) il est possible de distinguer par RMN ^{31}P les formes (A), (B) ou (C)



La valeur de δ que nous obtenons pour le même groupement R ferait penser à un dithiophosphate ionique ce qui est en contradiction avec les mesures conductimétriques (composé moléculaire dans le nitrométhane), les spectres d'absorption infrarouge (groupement monodenté) et les résultats cristallographiques donnés ci-dessous.

c) Etude structurale du composé $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)_2\text{P}(\text{OEt})_2$:

Cette étude a été entreprise par MERCIER et coll. (70 b) afin de préciser certains points concernant cette famille de composés. En effet, la spectrographie de masse se révèle assez décevante puisque le pic parent n'est plus observé. D'autre part, les spectres d'absorption infrarouge ne permettent pas d'affirmer l'existence du cycle $\text{Nb} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{S} \\ \downarrow \text{S} \end{smallmatrix}$. Il est également intéressant de savoir si le groupement dithiophosphate est monodenté, comme le laisse prévoir l'examen des spectres d'absorption infrarouge, ou s'il est bidenté, auquel cas, pour satisfaire à la règle des 18 électrons, un des groupements C_5H_5 serait un coordinat de type LX (à 3 électrons) comme dans le composé $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO}_2)$ (71).

Les résultats expérimentaux permettent de calculer les distances et les angles entre les divers atomes d'une molécule (tableau n° 10).

La figure 14 représente une molécule en projection.

Cette structure confirme que le groupement dithiophosphate est monodenté. Les distances et les angles observés sont comparables à ceux trouvés par MOLLOY et coll. (72) dans le composé $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnS}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (II), ou par SHETTY et coll. (73) dans le composé d'addition du bis(dialkyldithiophosphato) nickel avec la 2,9-diméthyl 1,10-phénanthroline (III), (tableau n° 11)

Distances	I	II	III
P - S	203,6	205,4	196
P = S	193,5	193,1	194
P - O	157,6	159,5	156
	157,5	158,1	156
Angles			
S - P = S	119,4	112,29	116,9
O - P - O	100,4	101,02	-
O - P - S	113,3	114,59	113,5
	114,1	115,89	113,5
O - P - S	103,2	103,65	103,7
	104,7	108,24	103,7

Tableau n° 11 : Comparaisons des distances (pm) et angles (degrés) dans les groupements dithiophosphate monodentés

Nb - S (1)	: 252,9 (4)	S (1) - S (2)	: 202,6 (6)
Nb - S (2)	: 245,7 (4)	Nb - S (3)	: 260,2 (4)
Nb - C (11)	: 244,4 (16)	Nb - C (22)	: 242,9 (16)
Nb - C (13)	: 244,4 (16)	Nb - C (23)	: 243,7 (16)
Nb - C (14)	: 243,9 (15)	Nb - C (24)	: 241,9 (15)
Nb - C (15)	: 239,9 (15)	Nb - C (25)	: 242,7 (16)
Moyenne	: <u>242,6</u> (10)	Moyenne	: <u>243,1</u> (4)
Nb - GR (1)	: 211,0	Nb - GR (2)	: 212,0
C (11) - C (12)	: 140,1 (20)	C (21) - C (22)	: 139,9 (21)
C (12) - C (13)	: 144,0 (21)	C (22) - C (23)	: 141,4 (22)
C (13) - C (14)	: 138,9 (22)	C (23) - C (24)	: 141,7 (21)
C (14) - C (15)	: 142,0 (21)	C (24) - C (25)	: 141,7 (22)
C (15) - C (11)	: 141,0 (21)	C (25) - C (21)	: 142,4 (31)
Moyenne	: <u>141,3</u> (9)	Moyenne	: <u>141,3</u> (3)
P - S (3)	: 203,6 (6)	O (1) - C (1)	: 145,6 (30)
P - S (4)	: 193,6 (7)	O (2) - C (3)	: 144,6 (30)
P - O (1)	: 157,6 (11)	C (1) - C (2)	: 149,6 (25)
P - O (2)	: 157,5 (17)	C (3) - C (4)	: 148,2 (37)

Tableau n° 10 a - Distances (pm) dans
la molécule $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$

C (11) - C (12) - C (13) : 107,8	C (21) - C (22) - C (23) : 107,5
C (12) - C (13) - C (14) : 107,5	C (22) - C (23) - C (24) : 109,2
C (13) - C (14) - C (15) : 108,5	C (23) - C (24) - C (25) : 106,6
C (14) - C (15) - C (11) : 107,9	C (24) - C (25) - C (21) : 108,3
C (15) - C (11) - C (12) : 108,0	C (15) - C (21) - C (22) : 108,3
Moyenne : <u>107,9</u> (0,2)	Moyenne : <u>108</u> (0,4)

S (1) - P - S (4) : 119,4	O (1) - C (1) - C (2) : 109,2
O (1) - P - O (2) : 100,4	O (2) - C (3) - C (4) : 110,2
O (1) - P - S (3) : 104,7	
O (1) - P - S (4) : 113,3	
O (2) - P - S (3) : 103,2	
O (2) - P - S (4) : 114,1	

P - O (1) - C (1) : 119,7
P - O (2) - C (3) : 115,8

S (1) - Nb - S (2) : 47,9
S (2) - Nb - S (3) : 69,7
S (1) - Nb - S (3) : 117,5

Tableau n° 10 b - Angles (degrés) dans
la molécule $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$

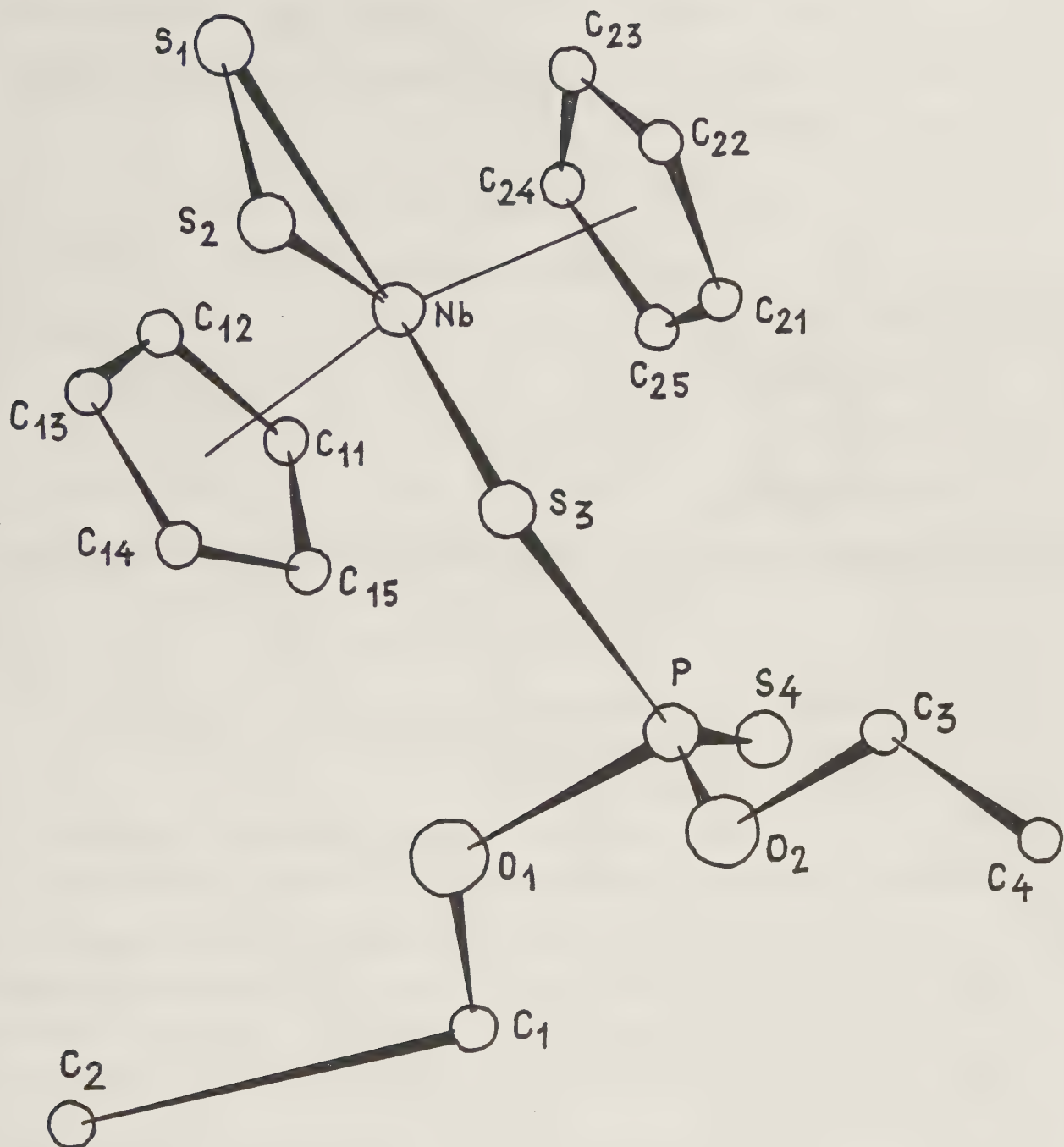


Figure 14 - Vue en projection de la molécule
 $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$

Le cycle trigonal $\text{Nb} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{S} \\ \downarrow \text{S} \end{smallmatrix}$ apparaît nettement. La longueur des

liaisons est comparable à celles déjà rencontrées dans d'autres composés du niobium (tableau n° 12)

Composé	$d_{\text{Nb-S}_1}$	$d_{\text{S}_1-\text{S}_2}$	$d_{\text{Nb-S}_2}$	Références
$\text{Cp}_2 \text{Nb}(\text{S}_2) \text{CH}_3$	251,5	201	243,2	67 b
$\text{Cp}_2 \text{Nb}(\text{S}_2) (\text{C}=\text{N})$	252	204	245	74
$\text{Cp}_2 \text{Nb}(\text{S}_2) \text{Cl}$	250	173	250	74
$\text{Cp}_2 \text{Nb}(\text{S}_2) \text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$	252,9	202,6	245,7	70

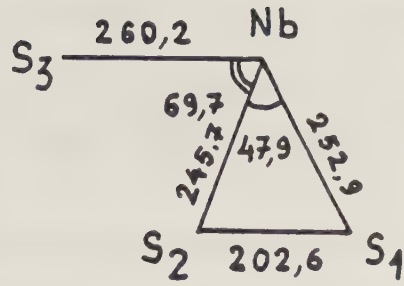
Tableau n° 12 - Comparaison des distances
(pm) pour divers cycles $\text{Nb} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{S} \\ \downarrow \text{S} \end{smallmatrix}$

Plusieurs remarques sont à faire :

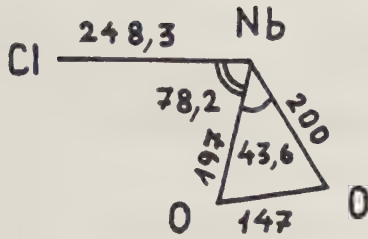
1) Les distances Nb-S du cycle triangulaire sont sensiblement plus courtes que la liaison Nb-S avec le groupe dithiophosphate.

2) Les trois liaisons Nb-S sont dans le plan bisecteur du dièdre formé par les deux plans C_5H_5 . Les angles que font ces trois liaisons Nb-S sont en accord avec la proposition de ALCOCK (5) concernant la direction des orbitales liantes dans les composés renfermant le motif $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, figure 15).

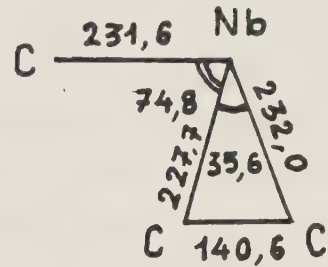
3) Enfin, dans le cycle triangulaire Nb-S₂ située au centre est toujours plus courte que la liaison Nb-S₁ "externe". Cette particularité semble liée au type de l'orbitale hybride centrale puisque ce phénomène est observé avec d'autres cycles triangulaires (figure 15).



MERCIER et coll. (70)



BKOUCHE-WAKSMAN et coll. (75)



GUGGENBERGER et coll. (76)

Figure 15 : Comparaison d'hétérocycles triangulaires
du niobium

III - DISCUSSION ET CONCLUSION

- 1) Les hexafluorophosphates de 0,0'-dialkyldithiophosphato-bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium

L'action du sulfure de phosphore (V) sur l'alcool R OH (avec R = Me, Et, Prⁱ, Bu^t) conduit à l'acide dithiophosphorique comme l'indique le schéma suivant (77) :



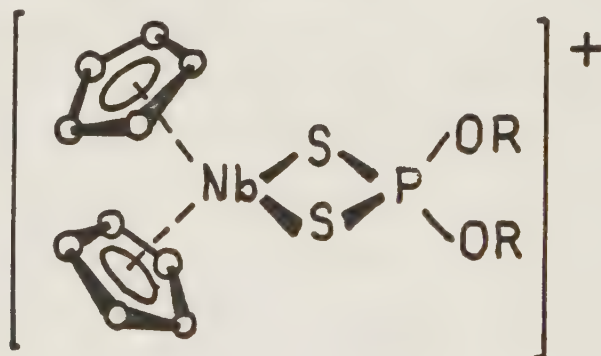
Cet acide réagit avec le dichlorobis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium selon le schéma :



L'addition d'hexafluorophosphate d'ammonium permet d'obtenir le composé attendu :



En raison des analogies entre les hexafluorophosphates de 0,0'-dialkyldithiophosphato bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium et les composés correspondant du vanadium (IV) décrits par CASEY et coll (50) nous proposons une structure avec un environnement pseudotétraédrique autour de l'élément niobium. Le cation est représenté ci-dessous :



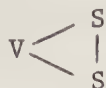
Ce sont des complexes du niobium (IV) à 17 électrons. Les dithiophosphato-complexes du niobium (IV) sont beaucoup plus stables que les dithiocarbamato-complexes. Alors que dans le cas du vanadium (IV) c'est l'inverse qui est constaté.

- 2) Les disulfuro 0,0'-dialkyldithiophosphato bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium

L'action de la solution d'acide 0,0'-dialkyldithiophosphonique sur le dichlorobis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium conduit comme précédemment aux composés $Cp_2NbS_2P(OR)Cl$. L'oxydation de l'élément niobium par action de la fleur de soufre paraît normale puisque l'oxygène produit également cette

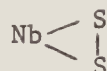
oxydation. La formation du cycle trigonal $\text{Nb} \begin{smallmatrix} \diagup \text{S} \\ | \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix}$ reste surprenante.

L'oxydation de l'élément niobium par un excès de la solution alcoolique d'acide 0,0'-dialkyldithiophosphorique est encore plus surprenante. Nous ne pouvons pas résumer ces réactions par des schémas simples. Par ces méthodes, nous n'avons pas réussi à former des cycles



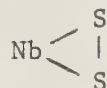
à partir des composés $\text{Cp}_2\text{VS}_2\text{P(OR)}_2$ Cl. Ceci met en évidence la facilité d'oxydation du niobium (IV) en niobium (V) et l'affinité particulière du niobium pour le soufre.

Dans le cas de l'oxydation du composé à l'aide de la solution alcoolique d'acide 0,0'-dialkyldithiophosphorique, la nature de l'agent oxydant demeure inconnue. Une oxydation par le sulfure d'hydrogène formé lors de l'action du sulfure de phosphore (V) sur l'alcool paraît invraisemblable car H_2S est un réducteur. TREICHEL et coll. (68) obtiennent bien le cycle



avec le sulfure d'hydrogène, mais en partant d'un composé du niobium (V). La présence de soufre dans P_4S_{10} de départ est également à rejeter puisque le composé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{PS}_2\text{NbCp}_2]\text{PF}_6$, très sensible à l'oxydation, a été obtenu en faisant agir le sulfure de phosphore (V) en excès sur Cp_2NbCl_2 (voir chapitre IV de la 2e partie).

La structure radiocristallographique a permis de confirmer la présence du cycle trigonal



et du groupement dithiophosphate monodenté. Ces composés moléculaires correspondent à des complexes du niobium (V) à 18 électrons.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

- 1) Les hexafluorophosphates de 0,0'-dialkyldithiophosphato bis (η^5 -cyclopentadiényl)niobium $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P(OR)}_2]\text{PF}_6$

a) Préparation :

Le sulfure de phosphore (V) (600 mg ; $1,35 \cdot 10^{-3}$ mole) réagit avec un excès d'alcool ROH (60 cm^3) R = Me, Et, Prⁱ. Après quelques heures nous obtenons une solution incolore qui est filtrée et mise en réaction avec 1 gramme de dichlorobis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium ($3,4 \cdot 10^{-3}$ mole) à 40°C pendant une heure ou deux. Après filtration, nous

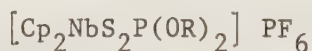
ajoutons environ 1 gramme d'hexafluorophosphate d'ammonium ($6,13 \cdot 10^{-3}$ mole) à la solution brun-rouge obtenue. Il se forme aussitôt un solide rouge qui est filtré, lavé à l'eau puis au chloroforme et séché sous pression réduite. Il est recristallisé dans l'alcool correspondant.

Rendements environ : 10 % si R = Me
30 % si R = Et
20 % si R = Prⁱ

b) Analyses : (tableau n° 13)
.....

R		C	H	S	P
		% masse	% masse	% masse	% masse
Me	Calc.	27,4	3,0	12,9	non dosé
	Tr.	27,7	3,2	11,8	
Et	Calc.	30,4	3,6	11,6	11,2
	Tr.	30,3	3,9	11,4	10,9
Pr ⁱ	Calc.	33,0	4,1	11,0	10,7
	Tr.	32,3	4,2	10,8	10,1

Tableau n° 13 - Résultats des analyses des composés



Le composé obtenu dans le cas où R = Bu^t n'a pas pu être purifié. LIVINGSTONE et coll. (84) constatent également que les dithiophosphato-complexes du platine et du palladium sont instables lorsque R = Bu^t.

c) Propriétés physiques :
.....

Ce sont des solides rouge orangé bien cristallisés, facilement oxydés à l'air. L'oxydation est encore plus rapide en solution. Ils sont solubles dans l'acétone et le nitrométhane, assez solubles dans l'alcool à chaud, pratiquement insolubles dans le dichlorométhane, le chloroforme et le benzène.

d) Spectres d'absorption infrarouge: (tableau n° 14)

e) Mesures conductimétriques : (tableau n° 15)

(	R	:	t°C	:	Concentration	:	Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$)	)
(	Me	:	24°C	:	$1,00 \cdot 10^{-3}$	:	111	)
(	Et	:	22°C	:	$3,03 \cdot 10^{-3}$	:	95	)
(	Pr ⁱ	:	22°C	:	$1,00 \cdot 10^{-3}$	:	108	)

Tableau n° 15 - Conductivité des complexes

$[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P(OR)}_2] \text{PF}_6$ en solution dans
le nitrométhane

f) Spectrographie de masse :

Le spectre de masse n'a été enregistré que pour le composé pour lequel R = Et. Le pic le plus élevé apparaît pour une valeur m/e = 408 ce qui correspond au cation $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P(OEt)}_2]^+$.

g) Résonnance paramagnétique électronique :

Les spectres des composés en solution dans l'acétone sont enregistrés d'une part à température ambiante, d'autre part à 77°K.

Les paramètres déterminés par LIVAGE et SANCHEZ* sont présentés dans le tableau n° 16 :

* J. LIVAGE et C. SANCHEZ : Spectrochimie du Solide

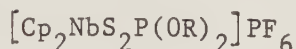
R = Me		R = Et		R = Pr ⁱ	
Nombre d'ondes cm ⁻¹	Int.	Nombre d'ondes cm ⁻¹	Int.	Nombre d'ondes cm ⁻¹	Int.
3119	m	3120	m	3125	m
1174	m			1174	m
				1140	m
		1121	f		
		1102	m	1100	m
		1067	f		
1020	F	1025	F	1018	m
1011		1015		1005	
		968	F	970	TF
880	m	870	mF	870	F
845	TF	845	TF	842	TF
825		825		820	
	massif		massif		massif
790	m	775	f	760	f
740	f	740	f	740	f
645	F	640	F	631	F
558	F	558	F	554	F
521	m	542	mF	541	F
				455	m
430	f	445	f	440	mf
		400	mf	395	mf
388	f			383	f
348	f	349	m	370	f
		310	f	317	m
290	m	291	m	291	m
280	f				

Tableau n° 14 - Bandes d'absorption infrarouge des composés

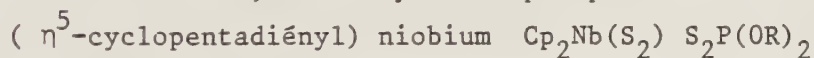


R	g	g _z	$\frac{1}{2} (g_x + g_y)$	Couplage hyperfin			Couplage hyperfin		
				avec ⁹³ Nb			avec ³¹ P		
				(Gauss)			(Gauss)		
				A	A _z	$\frac{1}{2} (A_x + A_y)$	a	az	$\frac{1}{2} (a_x + a_y)$
Me	1,989	1,983	1,991	81,5	138,5	53,0	96,8	91,7	99,7
Et	1,988	1,963	2,000	81,6	134,4	55,2	91,7	92,7	91,2
Pr ⁱ	1,988	1,963	2,001	81,5	135,0	54,8	92,7	93,0	92,6
Bu ^t	1,991	1,974	1,999	83,9	133,8	59,0	93,2	94,6	92,6

Tableau n° 16 - Paramètres R.P.E. des composés



2) Les disulfuro 0,0'-dialkyldithiophosphato bis



a) Préparation :

Première méthode

1,2 g de sulfure de phosphore (V) ($2,7 \cdot 10^{-3}$ mole) sont introduits dans 120 cm³ d'alcool ROH (R = Me, Et, Prⁱ, Bu^t). Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à obtention d'une solution limpide A qui est divisée en deux parties :

A la première partie de cette solution A (60 cm³), nous ajoutons 1 gramme de dichlorobis (η^5 -cyclopentadiényl)niobium, ($3,4 \cdot 10^{-3}$ mole). L'ensemble est porté pendant 3 heures à 40°C environ sous agitation, puis filtré. Nous obtenons ainsi la solution B.

La deuxième partie de la solution A est ajoutée à la solution B. Le volume total est ramené à 60 cm³ par évaporation sous pression réduite. La solution est abandonnée pendant 24 heures. Il se forme peu à peu un solide brun-rouge foncé qui est filtré, lavé à l'eau puis à l'alcool correspondant et séché sous pression réduite.

Deuxième méthode
.....

Par action de fleur de soufre sur la solution B ci-dessus, à 40°C pendant une heure, il se forme une poudre orange qui est filtrée. L'extraction, à l'aide de l'alcool chaud correspondant, conduit au composé attendu.

Les composés pour lesquels R = Et et Prⁱ sont obtenus directement sous forme de très belles aiguilles. Le composé pour lequel R = Me doit être recristallisé dans le méthanol pour être purifié. Si R = Bu^t, le composé est purifié par chromatographie ; la colonne est préparée à partir d'une suspension d'alumine dans le benzène. Le produit brut est dissous dans le tétrahydrofurane (T.H.F.). L'éluant est le chlorure de méthylène ou le T.H.F.

Les rendements, par rapport à Cp₂NbCl₂ de départ, sont de l'ordre de 20 % lorsque R = Et ou Prⁱ et inférieurs à 10 % lorsque R = Me ou Bu^t.

b) Analyses (tableau n° 17)
.....

(	R	:	:	C	:	H	:	S	:	P	)
(		:	:	%	:	%	:	%	:	%	)
(		:	:	en masse	:	en masse	:	en masse	:	en masse	)
(		:	:		:		:		:		)
(	Me	:	Calc.	32,4	:	3,6	:	28,8	:	-	)
(		:	Tr.	32,5	:	4,3	:	29,6	:	-	)
(		:	:		:		:		:		)
(	Et	:	Calc.	35,6	:	4,2	:	27,1	:	6,6	)
(		:	Tr.	35,4	:	4,1	:	26,9	:	6,3	)
(		:	:		:		:		:		)
(	Pr ⁱ	:	Calc.	38,4	:	4,8	:	25,6	:	-	)
(		:	Tr.	38,1	:	4,9	:	24,3	:	-	)
(		:	:		:		:		:		)
(	Bu ^t	:	Calc.	40,9	:	4,8	:	24,2	:	5,9	)
(		:	Tr.	40,9	:	5,5	:	24,2	:	6,7	)
(		:	:		:		:		:		)

Tableau n° 17 - Résultats des analyses des composés
Cp₂Nb(S₂) S₂P(OR)₂

c) Propriétés physiques :
.....

Ce sont des solides brun-rouge foncé bien cristallisés, solubles dans le chloroforme et l'acétone, assez solubles dans l'alcool chaud. Ils sont stables à l'air et ne s'hydrolysent pas.

d) Spectres d'absorption infrarouge (tableau n° 18)

e) Mesures conductimétriques (tableau n° 19)

R	Température	Concentrations	Λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$)
		($\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$)	
Me	26°C	10^{-3}	4,6
Et	22°C	10^{-3}	0,35
Et	26°C	10^{-3}	0,50
Pr ⁱ	24°C	10^{-3}	2,6
Bu ^t	26°C	10^{-3}	4,3

Tableau n° 19 - Conductivité molaire des composés
 $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$ en solution
dans le nitrométhane

f) Spectre de masse

Le spectre de masse a été enregistré uniquement pour le composé avec R = Et. Contrairement à ce qui était attendu, aucun pic n'apparaît pour $m/e = 472$ ce qui correspondrait au pic parent. Curieusement un pic apparaît à $m/e = 408$ correspondant au cation $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^+$

g) Spectres R.M.N. (tableau n° 20)

h) Etude radiocristallographique

Cette étude a été effectuée par MERCIER et DOUGLADE*

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique "NONIUS CAD 4" du centre de LYON.

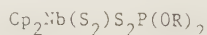
La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_{α} du molybdène ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$). Les dimensions du cristal sont : $0,3 \times 0,2 \times 0,15 \text{ mm}$. Dans ces conditions, le coefficient d'absorption est très faible ($\mu = 1,15 \text{ cm}^{-1}$) et il n'est donc pas nécessaire d'effectuer des corrections d'intensité.

Le composé cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille, affinés par moindre carré, sont les suivants :

* R. MERCIER, J. DOUGLADE : Laboratoire de Chimie Physique
Faculté des Sciences - Besançon.

R = Me		R = Et		R = Pr ⁱ		R = Bu ^t	
cm ⁻¹	Int	cm ⁻¹	Int	cm ⁻¹	Int	cm ⁻¹	Int
3140	tf			3150	tf	3110	f
3110	f	3105	f	3098	f	3080	mf
3080	f	3090	f	3090	f		large
						1315	m
						1250	mF
1170	mF	1161	m	1179	m	1165	F
		1150	m	1142	m		
				1128	f		
		1104	f	1105	mF	1122	f
1073	m	1070	f ep	1070	f	1070	f
1030	F	1043	F			1039	mf
1020	m	1027	f	1020	f	1025	f
1007	F	1015	F	1010	f	1010	mf
				990	F		
953	f	950	TF	955	TF	948	TF
				889	m	912	m
		886	f	880	f		
864	m	867	m	870	m	877	m
		834	mF	860	m	840	TF
832	F	824	mF	827	TF	820	TF
785	m	791	f ep				
770	m	780	F	772	m		
750	f ep	757	f	751	m		
						737	m
						725	m
						700	F
670	TF	657	TF	664	TF	670	m
						642	F
						619	TF
552	mF	550	f ep	551	mF	550	m
533	mF	542	F	523	F	533	F
				486	f	470	m
				458	m	460	m
				438	mf		
424	mf	420	tf			417	f
400	f	400	f	400	f		
375	mf	376	f	376	m	375	f
318	mF	340	f			362	mf
302	f	305	m	304	f	311	f
						290	f
284	f			289	m	280	f
		269	f	267	m	260	tf

Tableau n° 18 : Bandes d'absorption infrarouge des composés



(solides en suspension dans le nujol)

R	noyau	ppm	Nature du signal	Attribution	Constante de couplage (Hz)	R	noyau	ppm	Nature du signal	Attribution	Constante de couplage (Hz)
Me	^1H	3,84	doublet	Me	$^3\text{J}_{\text{P-H}} = 14$			1,40	quadruplet	Me	$^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,2$
		6,05	singulet	Cp							$^4\text{J}_{\text{P-H}} = 2,6$
		53,6	doublet	Me	$^2\text{J}_{\text{P-C}} = 9$		^1H				$^3\text{J}_{\text{P-H}} = 6,2$
		109,0	singulet					4,94	multiplet	CH	$^3\text{J}_{\text{P-H}} = 12,1$
Et		1,42	triplet	Me	$^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0$			6,08	singulet	Cp	
		4,38	multiplet	CH_2	$^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0$			24,1	doublet	Me	$^3\text{J}_{\text{P-C}} = 6$
		6,10	singulet	Cp				72,2	doublet	CH	$^2\text{J}_{\text{P-C}} = 8$
	^{13}C	16,1	doublet	Me	$^3\text{J}_{\text{P-C}} = 9$		^{13}C	109,0	singulet	Cp	
		63,2	doublet	CH_2	$^2\text{J}_{\text{P-C}} = 9$						
		109,0	singulet	Cp							
	^{31}P	111,3	quadruplet		$^3\text{J}_{\text{P-H}} = 9,0$		^{31}P	108,9	triplet		$^3\text{J}_{\text{P-H}} = 12,1$
							^1H	1,70	singulet	Me	
								6,10	singulet	Cp	
						Bu^t		30,6	doublet	Me	$^3\text{J}_{\text{P-C}} = 3$
								85,2	doublet	Bu^t	$^2\text{J}_{\text{P-C}} = 11$
								108,8	singulet	Cp	

Tableau n° 20 : Résultats R.M.N des composés $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2) \text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$

Les déplacements chimiques sont donnés :

1) par rapport au T.M.S. pour ^1H et ^{13}C

2) par rapport à H_3PO_4 pour ^{31}P

$a = 1456,4 \text{ (3) pm}$
 $b = 1740,9 \text{ (6) pm}$
 $c = 750,6 \text{ (2) pm}$
et $\beta = 103,62 \text{ (2) degrés}$

Ce qui fait un volume $V = 1,8496 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$

La densité mesurée est 1,65 (3) ce qui correspond à $Z = 4$.
Dans ces conditions la densité calculée (1,66) est en bon accord.

Les extinctions observées :

$k \ 0 \ l \qquad l = 2 \ n$

$0 \ k \ 0 \qquad k = 2 \ n$

permettent d'identifier le groupe d'espace : $P2_{1/c}$. 4484 réflexions sont mesurées au diffractomètre dans le quart de l'espace réciproque ($\theta < 28^\circ$) ce qui permet de retenir 1160 réflexions indépendantes. L'analyse de la fonction de PATTERSON permet de placer les atomes de niobium. L'étude poursuivie à l'aide des fonctions de FOURRIER et FOURRIER différence permet de placer les autres atomes. Finalement, le facteur de reliabilité (R pondéré) est égal à 0,041 pour 22 atomes placés, les atomes d'hydrogène n'ayant pas été localisés. L'affinement anisotrope porte sur 199 paramètres.

Les coordonnées relatives et les écarts types des atomes d'une molécule sont données dans le tableau n° 21.

	X	Y	Z	B _{eq}
Nb	1958 (1)	0849 (2)	3769 (2)	2,40
S (1)	1079 (3)	2058 (2)	4231 (5)	3,29
S (2)	1416 (3)	1341 (2)	6414 (5)	2,95
S (3)	2522 (3)	- 0048 (2)	6586 (4)	2,70
S (4)	3834 (3)	- 1154 (2)	4324 (7)	4,52
P	3052 (3)	- 1086 (2)	6077 (6)	3,03
C (11)	1357 (10)	0251 (8)	0776 (17)	2,98
C (12)	0684 (9)	0783 (9)	1063 (16)	3,42
C (13)	0303 (10)	0504 (9)	2545 (19)	3,61
C (14)	0777 (10)	- 0170 (9)	3184 (18)	3,21
C (15)	1454 (10)	- 0320 (8)	2141 (19)	3,04
C (21)	3681 (9)	0858 (9)	4408 (19)	3,63
C (22)	3398 (10)	1588 (8)	4825 (20)	2,95
C (23)	2904 (10)	1935 (8)	3194 (21)	3,64
C (24)	2838 (10)	1408 (8)	1731 (19)	3,08
C (25)	3336 (10)	0740 (9)	2490 (19)	3,63
O (1)	2160 (7)	- 1628 (5)	5605 (13)	3,26
O (2)	3544 (7)	- 1388 (6)	8049 (14)	3,86
C (1)	2265 (13)	- 2420 (9)	5056 (22)	4,56
C (2)	1313 (12)	- 2793 (10)	4566 (23)	4,35
C (3)	4505 (15)	- 1134 (15)	8768 (35)	5,12
C (4)	4981 (15)	- 1633 (13)	0309 (31)	5,43

Tableau n° 21 : Coordonnées relatives ($\times 10^4$), écarts
types et B équivalents en pm^2 ($\times 10^{-4}$) des atomes
d'une molécule $\text{Cp}_2 \text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

CHAPITRE IV

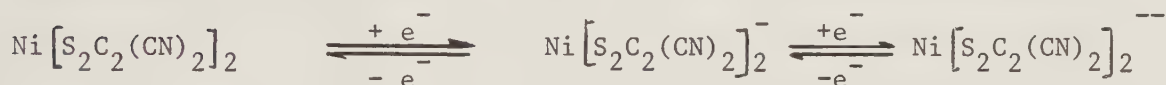
LES DITHIOLENO-COMPLEXES

I - INTRODUCTION

Parmi les thiochélates, les dithioléno-complexes retiennent l'attention de nombreux chercheurs. La synthèse des travaux concernant ces composés effectuée récemment par BURNS et Mc AULIFFE (78) permet de dégager les idées essentielles.

Les dithioléno-complexes sont intéressants du point de vue théorique :

- a) par la variété des composés obtenus,
- b) par les corrélations entre ces complexes et les systèmes biologiques renfermant des liaisons métal de transition-soufre.
- c) par la difficulté d'attribuer un degré d'oxydation formel au métal.
- d) par les propriétés électrochimiques de ces composés qui peuvent se résumer dans le cas du nickel par le schéma suivant (79) :

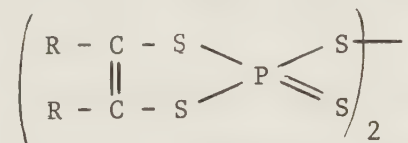


Les dithioléno-complexes ont d'abord reçu des applications en chimie analytique où des dosages colorimétriques et chromatographiques ont été mis au point (78). Récemment, un regain d'intérêt s'est manifesté pour ces composés en vue d'obtenir des complexes unidimensionnels avec une grande anisotropie de la conductivité électrique (80).

De très nombreux brevets proposent des applications dans des domaines variés : accélérateur de vulcanisation, fongicide, bactéricide, protection des matériaux, affichage (cristaux liquides)..... plus généralement, toutes les applications liées aux thiochélate-complexes.

II. RESULTATS

Le sulfure de phosphore (V) réagit avec les composés $R-CO-CHOH-R$ ($R = Me, C_6H_5$) en solution dans le dioxane pour donner les composés (81) :



Après hydrolyse en présence de dichlorobis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium puis passage en solution alcoolique, l'addition d'hexafluorophosphate d'ammonium conduit aux solides ioniques :



Le spectre d'absorption infrarouge comporte en particulier deux bandes à 557 cm^{-1} (δ_{F-P-F}) et vers 845 cm^{-1} (ν_{P-F}) qui confirment la présence de l'anion PF_6^- . Les bandes caractéristiques des groupements $\eta^5-C_5H_5$ apparaissent vers 825 cm^{-1} (γ_{C-H}), 1020 cm^{-1} (δ_{C-H}) et 3120 cm^{-1} (ν_{C-H}). Les coordinats dithiolènes sont plus difficiles à caractériser. l'absence de bandes d'absorption à température ordinaire entre 1600 et 1700 cm^{-1} , caractéristique des doubles liaisons $C=C$, pose un problème. On explique généralement ce phénomène par une délocalisation des électrons π . D'après BURNS et coll. (78) la vibration $\nu_{C \equiv C}$ serait située vers 1400 cm^{-1} et l'absence d'une bande d'absorption assez intense vers 1110 cm^{-1} attribuable à ν_{C-C} est en faveur de la forme dithiol pour le coordinat.

Le groupement Me donne des bandes δ_{CH_3} vers 1380 et 1435 cm^{-1} (cette dernière est confondue avec ν_{C-C}), tandis que dans le second complexe, la présence du cycle C_6H_5 est confirmée par les bandes intenses situées à 695 , 701 et 751 cm^{-1} . La bande d'absorption ν_{C-H} du groupement C_6H_5 est confondue avec celle du groupement Cp.

Les spectres RMN 1H et ^{13}C de ces dérivés en solution dans l'acétone deutériée confirment la stoechiométrie proposée pour les complexes (voir figures 16,17 et partie expérimentale). Nous discutons ci-dessous du complexe pour lequel $R = C_6H_5$.

Une étude détaillée, réalisée dans le domaine de température $-85^\circ C$ + $46^\circ C$, montre une évolution nette des signaux attribuables aux groupements cyclopentadiényle en fonction de la température (voir figures 17 et 18).

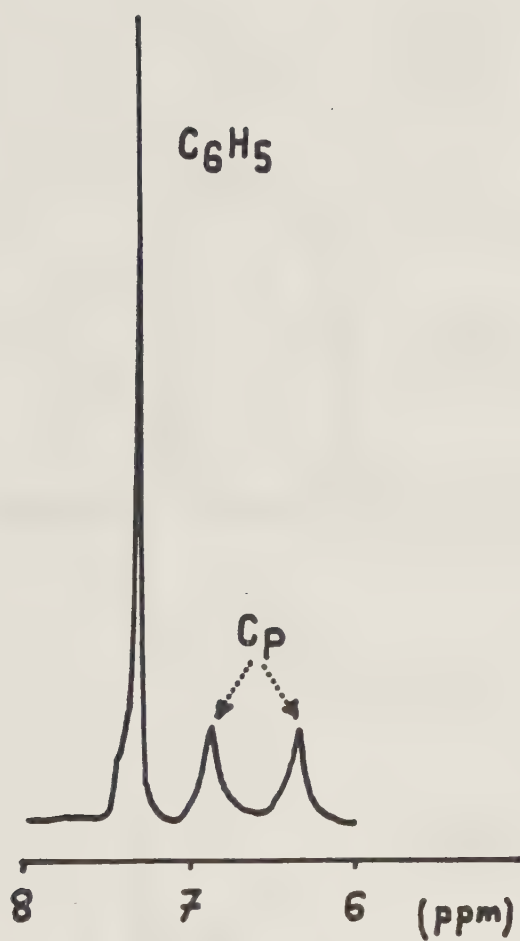


Figure 16 - Spectre RMN ^1H de $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$
solvant $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
(température - 48°C , référence interne TMS)

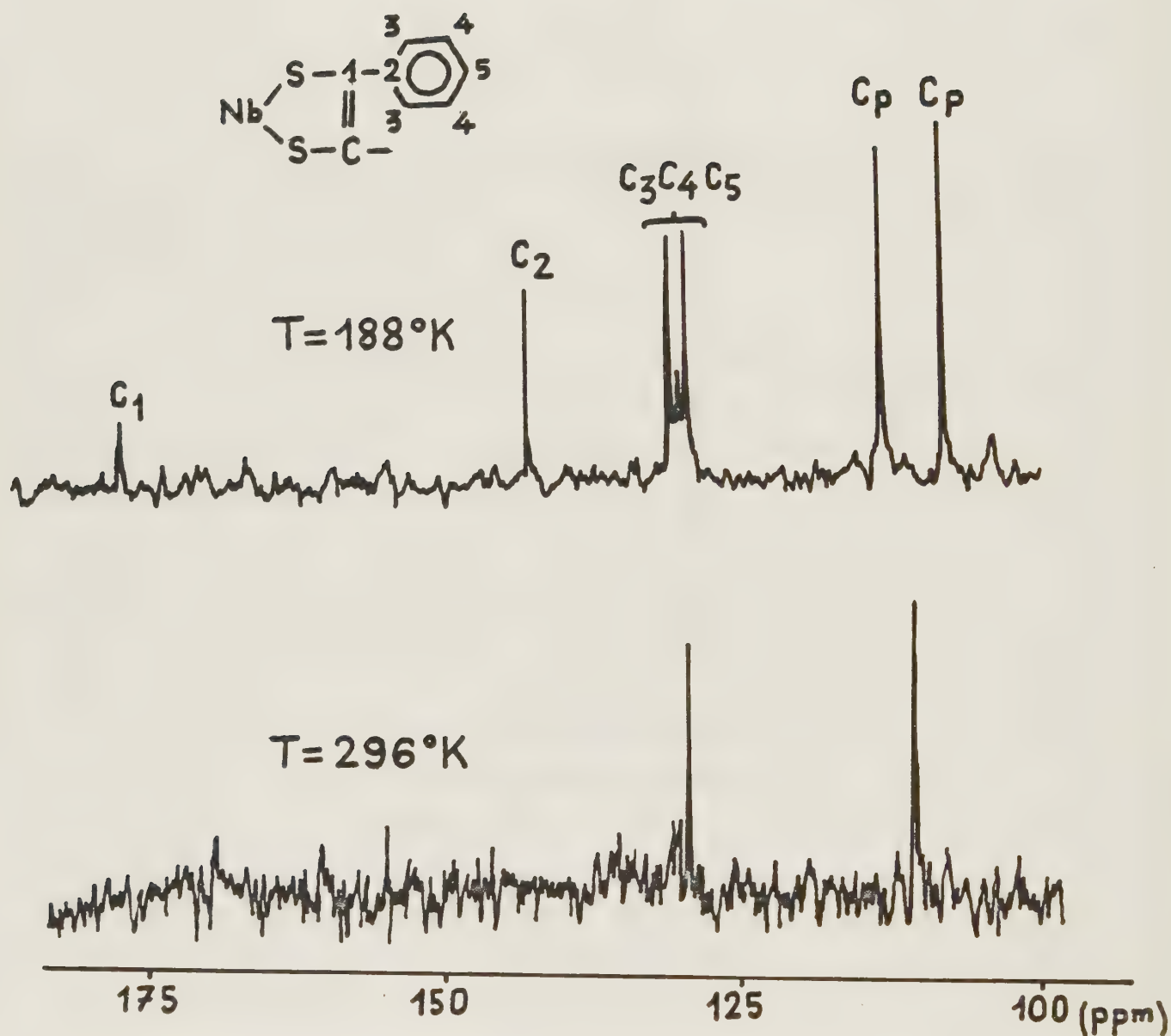


Figure 17 : Spectre RMN ^{13}C du composé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$
 en fonction de la température
 (solvant $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, référence interne TMS)

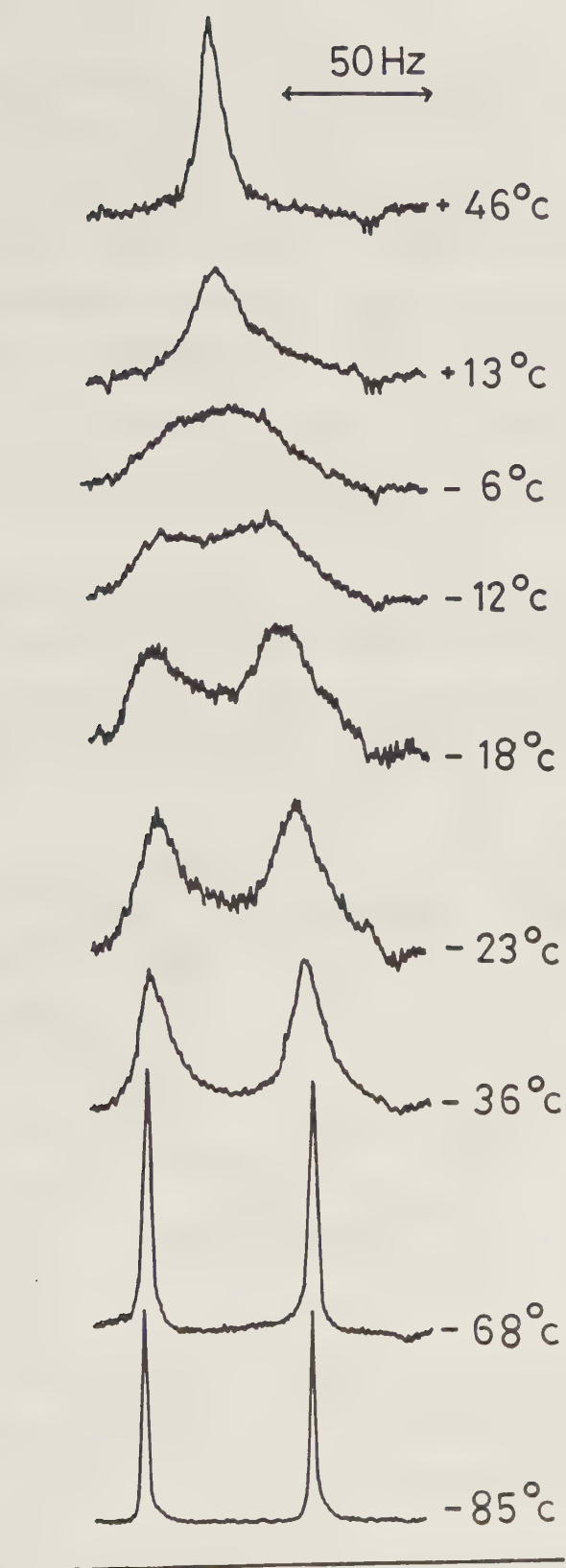


Figure 18 - RMN ^1H - Etude des signaux dus aux groupes cyclopentadiényle dans le composé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ en fonction de la température.

1) A basse température, les spectres RMN ^1H laissent apparaître pour les groupes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ deux singulets de même intensité (séparés de 56,2 Hz à -85°C) ; à cette température, en RMN ^{13}C ces deux groupements donnent deux singulets séparés d'environ 5 ppm ($\delta = 112,9$ et $107,7$ ppm/TMS).

2) Lorsque la température augmente, les signaux observés en RMN ^1H et ^{13}C s'élargissent puis coalescent à la température de -6°C .

3) A des températures supérieures à -6°C , les deux coordinats $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ sont caractérisés par un seul singulet en RMN ^1H ($\delta = 6,50$ ppm) et un seul singulet en RMN ^{13}C ($\delta = 110,2$ ppm).

Ces observations traduisent en fait la non-équivalence à basse température des groupes cyclopentadiényle d'une molécule donnée, non-équivalence provenant de la non planéité du cycle NbSCCS (voir figure 19) confirmée par la structure moléculaire du composé $\text{Cp}_2\text{TiS}_2\text{C}_2\text{H}_2$ réalisée par KUTOGLU (82)

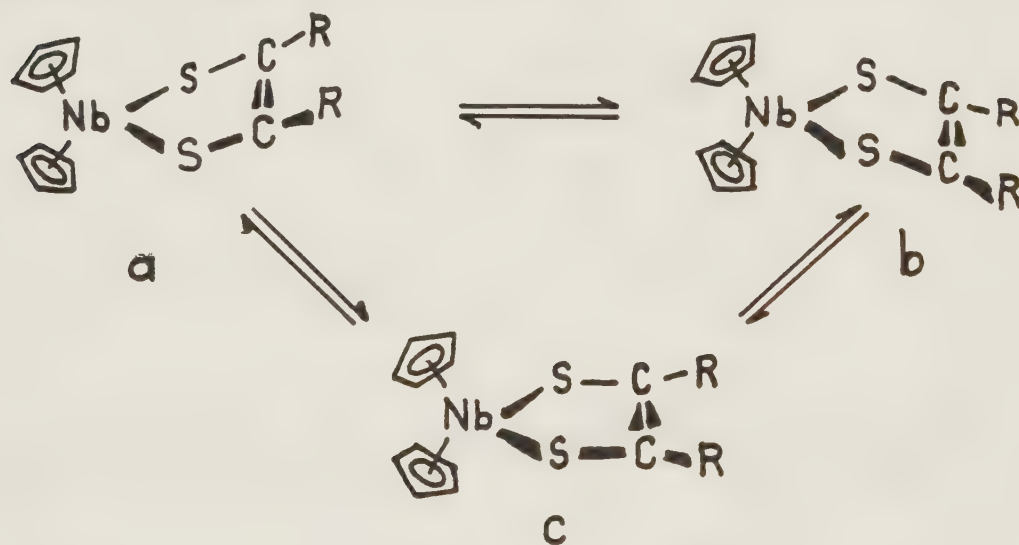


Figure 19 - Inversion au niveau des atomes de soufre - La transformation (a) $\rightleftharpoons$ (b) s'effectue selon toute vraisemblance par l'intermédiaire d'un dérivé plan (c).

A température élevée, l'interconversion (a) $\rightleftharpoons$ (b), c'est-à-dire "l'inversion" au niveau des atomes de soufre, est rapide à l'échelle du temps de la RMN et les deux groupements $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ apparaissent alors équivalents. Lorsque la température décroît, les échanges deviennent plus lents et la durée de vie devient suffisante pour permettre la différenciation des deux groupes C_5H_5 .

Détermination des durées de vie et des paramètres d'activation d'après MARTIN et coll. (83)

Les durées de vie ont été déterminées :

- avant la coalescence par l'étude de la distance entre les maxima d'absorption (méthode de GUTOWSKY et HOLM) ; les valeurs correspondant à l'échange lent sont les suivantes :

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_B = 56,2 \text{ Hz} \quad \text{soit} \quad W = W_A - W_B = 352,04 \text{ Hz}$$

largeur à mi-hauteur = 1,65 Hz, soit temps de relaxation $T_2 = 0,193 \text{ s}$.

- après la coalescence (et à la coalescence) par l'étude des largeurs de raie à mi-hauteur (méthode de TAKEDA et STEJSKAL).

Les valeurs des durées de vie, déterminées à partir des abaques et des valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau n° 22 :

(	:	:	:	)
(	T (°K)	:	τ (s)	:
(	:	:	:	Méthode
(	:	:	:	)
(	237	:	0,0209	:
(	:	:	:	A
(	250	:	0,0142	:
(	:	:	:	A
(	255	:	0,0129	:
(	:	:	:	A
(	261	:	0,0103	:
(	:	:	:	A
(	267	:	0,0072 (a)	:
(	:	:	:	B
(	286	:	0,0036	:
(	:	:	:	B
(	313	:	0,0012	:
(	:	:	:	B
(	:	:	:	)

Tableau n° 22 : Durée de vie τ en fonction de la température

A = méthode de la distance entre les maxima

B = méthode des largeurs de raie à mi-hauteur

(a) La durée de vie critique τ_c à la température de coalescence calculée par la relation $\tau_c = \sqrt{2/\pi}$. $\Delta\nu$ est de 0,080 s.

L'équation d'EYRING :

$$\frac{1}{\tau} = f \frac{k_B}{h} T e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

où τ est la durée de vie

f le coefficient de transmission (valeur adaptée $f = 1$)

k_B la constante de BOLTZMANN

h la constante de PLANCK

$\Delta G^\ddagger$ l'enthalpie libre d'activation

T la température absolue

R la constante des gaz parfaits

permet de calculer $\Delta G^\ddagger$.

A la température de coalescence (-6°C), la valeur obtenue est de l'ordre de 54 Kj.mole^{-1} .

Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme

$$\text{Log } \frac{1}{\tau T} = \text{Log } \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

où $\Delta H^\ddagger$ représente l'enthalpie d'activation

et $\Delta S^\ddagger$ l'entropie d'activation.

La courbe $\log \frac{1}{\tau T} = f \left(\frac{1}{T} \right)$ est alors une droite dont la pente donne $\Delta H^\ddagger$ et l'ordonnée à l'origine $\Delta S^\ddagger$. Les valeurs expérimentales (voir figure 20). correspondent à $\Delta H^\ddagger$ de l'ordre de 21 kj.mole^{-1} et $\Delta S^\ddagger$ de l'ordre de $-125 \text{ j.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}$.

L'équation d'ARRHENIUS

$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

où A est le facteur de fréquence

et E_a l'énergie d'activation

permet la détermination de l'énergie d'activation E_a .

La courbe $\log \left(\frac{1}{\tau} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ est en effet une droite dont la pente permet le calcul de E_a (voir figure 21). Le calcul donne E_a de l'ordre de 21 Kj.mole^{-1} .

Lorsque $R = \text{Me}$, les phénomènes sont tout à fait comparables à ceux observés avec $R = \text{C}_6\text{H}_5$. La différence essentielle porte sur la température de coalescence : $+37^\circ\text{C}$ pour $R = \text{Me}$, -6°C pour $R = \text{C}_6\text{H}_5$.

Ceci prouve que la barrière énergétique à franchir est plus élevée lorsque R = Me, voir tableau n° 23 :

	Me	C ₆ H ₅
E _A Kj. mole ⁻¹	34 ± 12	21 ± 5
ΔG [‡] coalescence Kj. mole ⁻¹	63 ± 21	54 ± 7
ΔH [‡] Kj. mole ⁻¹	33 ± 8	21 ± 2

Tableau n° 23 : Comparaison des grandeurs thermodynamiques obtenues pour les composés [Cp₂NbS₂C₂R₂] PF₆

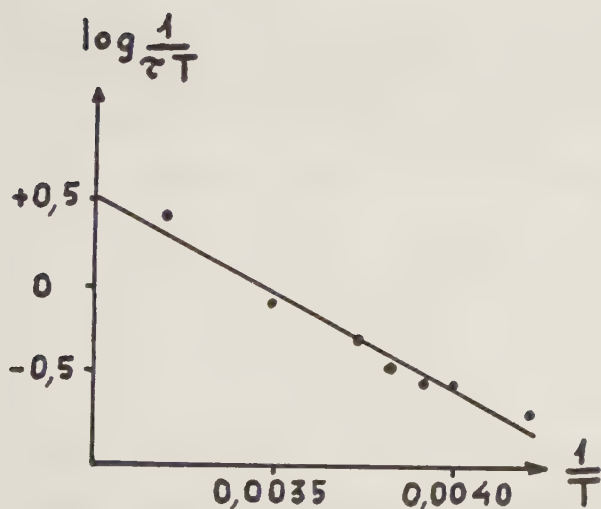


Figure 20 - Courbe $\log \frac{1}{\tau T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Coefficient de conclusion

$$r^2 = 0,973$$

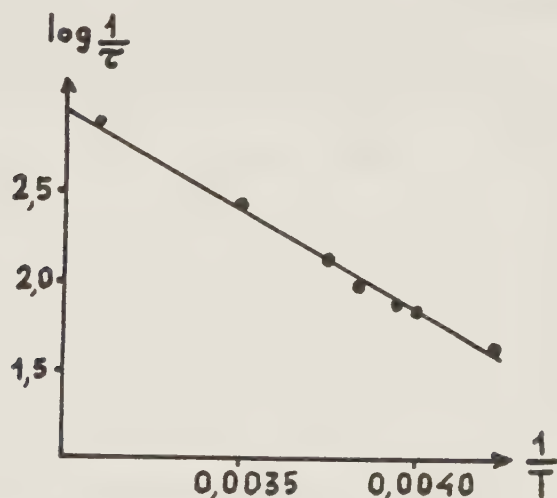


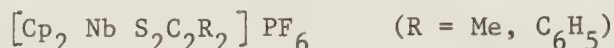
Figure 21 - Courbe $\log \frac{1}{\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Coefficient de correlation

$$r^2 = 0,976$$

III. DISCUSSION ET CONCLUSION

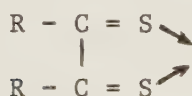
Les composés obtenus correspondent bien d'après l'analyse chimique et les spectres d'absorption infrarouge, à la formule



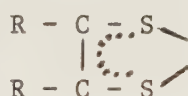
L'étude RMN ^1H et ^{13}C à basse température révèle que les deux groupements Cp ne sont pas équivalents. Ceci est attribué au fait que le cycle NbSCCS n'est pas plan, mais qu'il est formé de deux plans NbSS et SCCS. Le plan NbSS étant pratiquement le plan bissecteur du dièdre formé par les deux groupements $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$. A température plus élevée, des mouvements interviennent dans la molécule, le plan SCCS passe alternativement au-dessus et au-dessous du plan NbSS. Ces changements rapides se traduisent par un signal unique pour les protons des deux groupements $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ lorsque la température devient suffisamment élevée.

A basse température, la structure du cation est à rapprocher de celle du composé moléculaire $\text{Cp}_2\text{Ti S}_2 \text{C}_2\text{H}_2$ établie par KUTOGLU (82). L'environnement autour du métal est pseudotétraédrique et l'angle dièdre MSS, SCCS est différent de 180° .

Etant donné la nature du groupement dithiolène, les formes limites suivantes sont à envisager pour la structure du coordinat (78, 79).



A



B

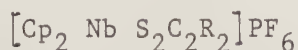


C

La forme A donnerait un complexe du niobium (III) à 18 électrons, la forme B conduirait à un complexe du niobium (IV) à 17 électrons tandis que la forme C correspondrait à un complexe du niobium (V) à 16 électrons. Le fait que les complexes soient diamagnétiques (spectres RMN très fins) élimine la possibilité d'un complexe du niobium (IV). La grande stabilité de ces composés à l'air, même en solution nous incite à retenir la dernière possibilité sans que nous puissions préciser à quelle étape se fait l'oxydation de l'élément niobium.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

- 1) Préparation des hexafluorophosphates de dithioléno bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium



7 g de sulfure de phosphore (V) ($1,58 \cdot 10^{-2}$ mole) et 5 g ($2,36 \cdot 10^{-2}$ mole) de benzoïne :

$$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{C}_6\text{H}_5$$

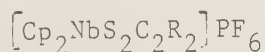
(où 3 cm^3 de la solution commerciale à 80 % d'acétoïne : $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$).

sont chauffés à reflux dans 50 cm^3 de dioxane pendant deux heures. Après filtration, nous obtenons une solution jaune à laquelle nous ajoutons 20 cm^3 d'eau et 2 g ($6,8 \cdot 10^{-3}$ mole) de dichlorobis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium. L'ensemble est chauffé à reflux pendant deux heures. Le liquide est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu est lavé plusieurs fois au toluène chaud. Le composé restant (bleu avec la benzoïne, bordeaux avec l'acétoïne) est dissous dans l'éthanol et la solution filtrée est mise en présence d'hexafluorophosphate d'ammonium. Un solide (noir avec la benzoïne, brun rouge avec l'acétoïne), finement divisé, précipite immédiatement. Il est filtré, lavé avec de l'eau puis de l'éthanol et séché sous pression réduite. Le rendement est pratiquement de 100 % par rapport au dichloro bis (η^5 -cyclopentadiényl) niobium utilisé.

2) Analyses (tableau n° 23)

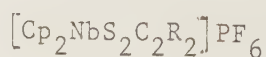
(	R	:	:	C	:	H	:	S	:	P	:	Nb	)
(	:	:	:	% masse	:	% masse	:	% masse	:	% masse	:	% masse	)
(	:	calc.	:	47,21	:	3,27	:	10,49	:	5,08	:	15,25	)
(	C ₆ H ₅	tr.	:	46,95	:	3,28	:	10,68	:	5,71	:	14,61	)
(	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	)
(	:	calc.	:	34,57	:	3,29	:	13,17	:	6,38	:	19,14	)
(	Me	tr.	:	34,27	:	3,26	:	13,11	:	6,45	:	18,42	)
(	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	)

Tableau n° 23 : Résultats des analyses des composés



R = Me			R = C ₆ H ₅	
Nombre d'ondes cm ⁻¹	Intensité		Nombre d'ondes cm ⁻¹	Intensité
3122	m		3125	m
			1570	f
			1485	f
			1441	} massif
			1437	
1435	m		1430	F
1396	m		1390	tf
1382	f		1180	tf
			1165	tf
			1158	tf
1123	tf		1123	tf
			1078	f
1020	f		1021	m
			1001	tf
943	f		917	tf
880	} massif TF		872	} massif TF
845			855	
			845	
827	TF		825	TF
			771	f
			751	m
741	f		742	f
			701	m
			695	m
			647	tf
			603	mf
558	F		557	F
			536	f
			498	tf
450	tf		470	tf
410	tf		403	tf
380	tf		390	tf
			350	tf
295	f		330	f

Tableau n° 24 : Bandes d'absorption infrarouge des composés



3) Propriétés physiques

Ce sont des solides pulvérulents, stables à l'air et dans l'eau. Il sont solubles dans l'acétone, le nitrométhane, l'acétonitrile, pratiquement insolubles dans l'eau, l'alcool, le benzène, l'éther de pétrole.

4) Spectres d'absorption infrarouge (tableau n° 24)

5) Mesures conductimétriques (tableau n° 25)

R	t°C	Concentration	Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$)
		mole.l ⁻¹	
Me	19	0,55.10 ⁻³	98
C ₆ H ₅	19	0,69.10 ⁻³	84

Tableau n° 25 : Conductivité molaire des composés

$[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{R}_2]\text{PF}_6$
en solution dans le nitrométhane

6) Structure cristalline (composé pour lequel R = Me)

La détermination des paramètres cristallins est effectuée à partir de clichés de WEISSENBERG et de BUERGER. Le composé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{Me}_2]\text{PF}_6$ cristallise dans le système orthorhombique

$$a = 1598 \text{ pm}$$

$$b = 1306 \text{ pm}$$

$$c = 1660 \text{ pm}$$

le volume de la maille est égal à $3,464 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$. Compte-tenu des extinctions il y a possibilité des deux groupes de symétrie :

$$D_{2h}^{16} \quad \text{ou} \quad C_{2v}^9$$

Or $d = 1,76$ ce qui correspond à $Z = 8$

Il s'agit donc du groupe D_{2h}^{16} (ou Pnma).

La densité alors calculée est égale à 1,86.

7) Etude RMN

Nous ne présentons ici que les résultats des spectres enregistrés à basse température (tableau n° 26)

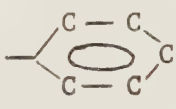
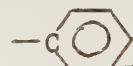
R	noyau	δ ppm	Nature du signal	Attribution
C_6H_5	1H	6,35	singulet	Cp
		6,91	singulet	Cp
		7,34	singulet	C_6H_5
	^{13}C	107,7	singulet	Cp
		112,9	singulet	Cp
		129,3	singulets	
		129,3		
		130,5		
		142,8	singulet	
		177	singulet	
Me	1H	2,79	singulet	Me
		6,11	singulet	Cp
		6,71	singulet	Cp

Tableau n° 26 : Résultats R.M.N. obtenus à basse température pour les composés $[Cp_2NbS_2C_2R_2]PF_6$

(Référence interne TMS)

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) T. KEALY, P. PAUSON,
Nature, (1951), 168, 1039.
- (2) a) G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. WHITING, R. WODWARD,
J. amer. chem. Soc., (1952), 74, 2125.
b) J. DUNITZ, L. ORGEL,
Nature, (1953), 171, 121.
- (3) M. GREEN,
Conférences - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS,
septembre 1973.
- (4) C. BALHAUSEN, J. DAHL,
Acta Chem. Scand., (1961), 15, 1333.
- (5) N. ALCOCK,
J. chem. Soc. A, (1967), 2001.
- (6) J. GREEN,
Chem. Com., (1972), 421.
- (7) R. GILLESPIE,
J. chem. Educ., (1970), 47, n° 1, 18.
- (8) G. PARSHALL, F. TEBBE,
J. amer. chem. Soc., (1971), 93, n° 15, 3793.
- (9) L. GUGENBERGER, F. TEBBE,
J. amer. chem. Soc., (1971), 97, n° 22, 5924.
- (10) C. LUCAS,
Inorganic Synthesis - vol. XVI - 1° édition,
F. BASOLO éditeur, Mc GRAW-HILL, New-York, (1976), page 107.
- (11) M. GREEN, B. JOUSSEAUME,
J. organomet. Chem., (1980), 193, 339.
- (12) M. DELEPINE,
a) C.R. Acad. Sci. Paris, (1907), 144, 1125.
b) C.R. Acad. Sci. Paris, (1908), 146, 981.
- (13) J. VAN DER LINDEN, A. DIX,
Inorganica Chim. Acta, (1979), 35, n° 1, 65.
- (14) V. TOROPOVA, G. BUDNIKOV, N. ULAKHOVICH,
Elektrodyne Protsessy Adsorbtsiya, (1978), 2, 3.
C.A., (1979), 91, 183 779 g.

- (15) G. VAN DER KERK, H. KLOPPING,
Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, (1952), 71, 1179.
- (16) N. GOLYSHIN,
Zashch. Rast., Moscou, (1979), 8, 31.
C.A., (1979), 91, 205 502 r.
- (17) G. VAN DER KERK, M. VAN RAALTE, K. SIJPESTEIJN, R. VAN DER VEEN,
Nature, (1955), 176, 308.
- (18) H. OUDE-AOST,
Ger. Offen. 2 814 213 (C1 C 09 D 3/58) octobre 1979
Appl. avril 1978.
C.A., (1980), 92, P 7907 j.
- (19) H. UEDA, M. OHARA, Y. SAKURAMOTO,
Jpn. Kokai Tokkyo Koho 7 985, 243 (C1 C 08 L 21/00) Juillet 1979.
Appl. 77/136 742 novembre 1977.
C.A., (1979), 91, P 194 446 x.
- (20) A. BORZENKOVA, A. SOKOLOV,
URSS 647 322 (C1 C 08 L 9/00) février 1979
Appl. 2 526 563, août 1977.
C.A., (1979), 91, P 6 227 e.
- (21) L. BOGOMOLOVA, I. SHKHIYANT, G. KUZ'MINA, E. MARKOVA, P. SANIN,
Neftekhimiya, (1979), 19, n° 2, 249.
- (22) J. WILLEMSE, J. CRAS, J. STEGGERDA, C. KEIJZERS,
Structure and Bonding - vol. 28 -
Dithiocarbamates of transition group elements in "Unusual"
oxidation states. - 1° édition -
Springer Verlag - Berlin (1976).
- (23) (a) G. THORN, R. LUDWIG,
The dithiocarbamates and related compounds,
Elsevier Publishing Co., Amsterdam/New-York, (1962).
(b) D. COUCOUVANIS,
Progress in Inorganic Chemistry - vol. II -
The chemistry of the Dithioacid and I,I-Dithiolate Complexes,
Interscience Publishers - New-York (1970), page 233.
- (24) M. BONAMICO, G. MAZZONE, A. VACIAGO, L. ZAMBONELLI,
Acta Cryst., (1965), 19, 898.
- (25) H. MIYAMAE, M. ITO, H. IWASAKI,
Acta Cryst., (1979), B 35, 1480.

- (26) K. GIVEN,
Dissertation Abstracts Intertanional, (1979), B 39, n° 9, 4340.
- (27) H. IWASAKI,
Acta Cryst., (1973), B 29, 2115.
- (28) P. CHRISTIDIS, P. RENTZEPERIS,
Acta Cryst., (1979), B 35, 25 443.
- (29) A. DOMENICANO, A. VACIAGO, L. ZAMBONELLI, P. LOADER, L. VENANZI,
Chem. Com., (1966), 14, 476.
- (30) D. BRADLEY, M. GITLITZ,
J. chem. Soc., A, (1969), 1152.
- (31) D. MACHIN, J. SULLIVAN,
J. Less-Common Metals, (1969), 19, 413.
- (32) J. SMITH, T. BROWN,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, (1970), 6, 441.
- (33) D. PANTALEO, R. JOHNSON,
Inorg. Chem., (1970), 9, n° 5, 1248.
- (34) P. HECKLEY, D. HOLAH, D. BROWN,
Canad. J. Chem., (1971), 49, n° 8, 1152.
- (35) P. HECKLEY, D. HOLAH,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, (1970), 6, 865.
- (36) a) J. DEWAN, D. KEPERT, C. RASTON, D. TAYLOR, A. WHITE, N. MASLEN,
J. chem. Soc., Dalton Trans., (1973), 2082.
b) A. CASEY, D. MACKEY, R. MARTIN, A. WHITE,
Austr. J. Chem., (1972), 25, 477.
- (37) H. MALISSA, H. KOLBE-ROHDE,
Talanta, (1961), 8, 841.
- (38) W. GEARY,
Coord. Chem. Rev., (1971), 7, 81.
- (39) F. BONATI, S. GENINI, R. UGO,
J. organomet. Chem., (1967), 9, 395.
- (40) G. VIGEE, J. SELBIN,
J. inorg. nucl. Chem., (1969), 31, 3187.
- (41) G. DURGAPRASAD, D. STAHYANARAYANA, C. PATEL,
Canad. J. Chem., (1969), 47, 631.

- (42) K. NAKAMOTO, J. FUJITA, R. CONDRATE, Y. MORIMOTO,
J. chem. Phys., (1963), 39, n° 2, 423.
- (43) P. MITCHELL, C. PYGALL,
Inorganica Chim. Acta, (1979), 33, L 109.
- (44) N. KAUSHIK, BHARAT BHUSHAN, G. CHHATWAL,
a) Synt. React. Inorg. Met.- Org. Chem., (1978), 8, n° 5-6, 467.
b) Trans. Met. Chem., (1978), 3, n° 4, 215.
- (45) V. JAIN, B. GARG, R. SINGH,
Austr. J. Chem., (1977), 30, 2545.
- (46) H. SUZUKI, T. TAKIGUGHI, Y. KAWASAKI,
Bull. chem. Soc. Jpn., (1978), 51, n° 6, 1764.
- (47) S. HAWTHORNE, R. FAY,
J. amer. chem. Soc., (1979), 101, n° 18, 5268.
- (48) R. COUTTS, P. WAILES,
J. organomet. Chem., (1975), 84, 47.
- (49) R. COUTTS, P. WAILES,
Austr. J. Chem., (1974), 27, 2483.
- (50) A. CASEY, J. THACKERAY,
Austr. J. Chem., (1974), 27, 727.
- (51) N. GLATZEL,
Z. anorg. allg. Chem., (1905), 44, 65.
- (52) F. EPHRAIM, R. STEIN,
Ber., (1911), 44, 3405.
- (53) H. SCHÄFER, G. SCHÄFER, A. WEISS,
Z. Naturforschung, (1965), 20 B, 811.
- (54) K. VOLK, H. SCHÄFER,
Z. Naturforschung, (1979), 34 B, 1337.
- (55) L. BELLAMY,
The Infra-red Spectra of Complex Molecules,
METHUEN and Co L.T.D., London, (1964), page 321.
- (56) D. COUCOUVANIS, N. BAENZIGER, E. SIMHON, P. STREMPLE, D. SWENSON,
A. SIMOPOULOS, A. KOSTIKAS, V. PTROULEAS, V. PAPAETHYMIU,
J. amer. chem. Soc., (1980), 102, n° 5, 1732.

- (57) S. LIVINGSTONE, A. MIHKELSON,
Inorg. Chem., (1970), 9, n° 11, 2545.
- (58) a) S. LAWTON, G. KOKOTAILO,
Inorg. Chem., (1969), 8, 2410.
b) M. DEST, A. CHERMENIN, N. LITOVCHENKO, G. KUPKO, M. Z'OLA,
Neftepererab. Neftekhim. - Kiev - (1979), 17, 50.
C.A., (1980), 92, n° 2, 8 600 r.
- (59) a) J. GEORGES, J. MARTIN, T. MATHIAS, P. KASPA, G. MEILLE,
H. MONTES,
Wear, (1979), 53, n° 1, 9.
b) R. GRAVROK, C. PHILLIPS,
U.S. 4 165 230 (C1 71-127 ; A 01 N 17/08) août 1979 -
Appl. 926 993 juillet 1978.
C.A., (1979), 91, P 152 762 s.
- (60) a) H. UEDA, M. OHARA, Y. SAKURAMOTO,
Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 79 85 243 (C1 C 08 L 21/00)
Juillet 1979 - Appl. 77/136 742, novembre 1977.
C.A., (1979), 91, P 194 446 x.
b) A. VOORTMAN, H. EHREND, K. MORSCHE,
Ger. Offen. 2 752 423 (C1 C 08 J 3/24) juin 1979 -
Appl. novembre 1977.
C.A., (1979), 91, n° 4, P 108 890 j.
- (61) D. PANTALEO, R. JOHNSON,
Inorg. Chem., (1971), 10, n° 6, 1298.
- (62) R. Mc GINNIS, J. HAMILTON,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, (1972), 8, 245.
- (63) W. RUDZINSKI, G. BENKE, Q. FERNANDO,
Inorg. Chem., (1977), 16, n° 5, 1206.
- (64) J. WASSON, G. WOLTERMAN, H. STOKLOSA,
Topics in Current Chemistry - 35 - Inorganic Chemistry,
Springer Verlag, Berlin, (1973), page 105.
- (65) C. SANCHEZ, D. VIVIEN, J. LIVAGE, J. SALA-PALA, B. VIARD,
J. GUERCHAIS,
J. chem. Soc., Dalton Trans., (1981), 64.

- (66) D. LORENZ, D. JOHNSON, H. STOKLOSA, J. WASSON,
J. inorg. nucl. Chem., (1974), 36, 1184.
- (67) a) J. AMAUDRUT, J. GUERCHAIS, J. SALA-PALA,
J. organomet. Chem., (1978), 157, C 10.
b) R. MERCIER, J. DOUGLADE, J. AMAUDRUT, J. SALA-PALA,
J. GUERCHAIS,
Acta Cryst., (1980), B 36, n° 12, 2986.
- (68) P. TREICHEL, G. WEBER,
J. amer. chem. Soc., (1968), 90, n° 7, 1753.
- (69) C. GLIDEWELL,
Inorganica Chim. Acta, (1977), 25, 159.
- (70) R. MERCIER, J. DOUGLADE, B. VIARD,
Acta Cryst., B, (1981), sous presse.
- (71) G. HUTTNER, H. BRINTZIGUER, L. BELL, P. FRIEDRICH, V. BEJENKE,
D. NEUGEBAUER,
J. organomet. Chem., (1978), 145, 329.
- (72) K. MOLLOY, M. HOSSAIN, D. VAN DER HELM, J. ZUCKERMAN, I. HAIDUC,
Inorg. Chem., (1979), 18, n° 12, 3507.
- (73) P. SHETTY, R. BALLARD, Q. FERNANDO,
Chem. Com., (1969), 717.
- (74) R. RODER,
Ph-D, Wisconsin (1973).
C.A., (1974), 81, 30 727 g.
- (75) I. BKOUCHE-WAKSMAN, C. BOIS, J. SALA-PALA, J. GUERCHAIS,
J. organomet. Chem., (1980), 195, 307.
- (76) L. GUGGENBERGER, P. MEAKIN, F. TEBBE,
J. amer. chem. Soc., (1974), 96, 5420.
- (77) a) P. PISCHIMUKA,
J. Russ. Phys. Chem., (1912), 44, 1406.
b) T. MASTIN, G. NORMAN, E. WEILMUNSTER,
J. amer. chem. Soc., (1945), 67, 1662.
- (78) R. BURNS, C. Mc AULIFFE,
Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, (1979),
22, 303.

- (79) F. COTTON, G. WILKINSON,
Advanced Inorganic Chemistry - 3^e édition -
Interscience Publishers - New-York, (1972), page 726.
- (80) E. GOODINGS,
Endeavour, (1975), 123.
- (81) G. SCHRAUZER, V. MAYWEG,
J. amer. chem. Soc., (1965), 87, n° 7, 1483.
- (82) A. KUTOGLU,
Acta Cryst., (1973), B 29, 2891.
- (83) M. MARTIN, G. MARTIN,
Manuel de résonance magnétique nucléaire,
AZOULAY éditeur, Paris, (1971).
- (84) S. LIVINGSTONE, A. MIHKELSON,
Inorg. Chem., (1970), n° 11, 2545.

RESUME ET CONCLUSION

Notre travail comporte deux parties :

PREMIERE PARTIE

L'obtention du composé $\text{TiCl}_4, (\text{MeCO})_2\text{O}$ (I), l'étude de ses propriétés et en particulier la détermination de sa structure moléculaire à l'état solide sont à l'origine de la première partie, relative à divers composés de coordination du titane (IV), du zirconium (IV), du niobium (V), du tantale (V) et de l'antimoine (V).

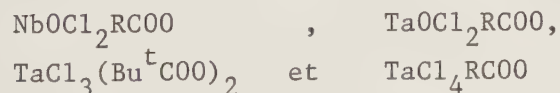
Le composé I a pu être isolé au cours des réactions suivantes :

- 1) Action de $(\text{MeCO})_2\text{O}$ sur TiCl_4 , dans MeCOCl .
- 2) Action de $(\text{EtCO})_2\text{O}$ sur TiCl_4 dans MeCOCl .
- 3) Action de MeCOOH sur TiCl_4 dans MeCOCl .
- 4) Action de MeCOCl sur $\text{TiCl}_3\text{MeCOO}$.
- 5) Action de MeCOCl sur TiOCl_2 .

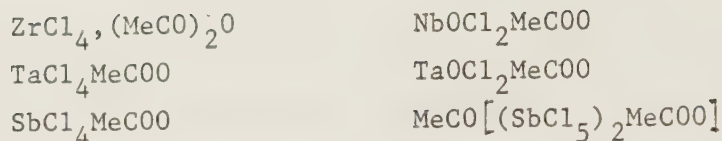
Le remplacement de TiCl_4 par des acides de LEWIS de plus en plus "mous" ZrCl_4 , $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$, $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$, est vite apparu comme un moyen d'étude des mécanismes des réactions dans lesquelles interviennent les composés RCOOH , RCOCl , $(\text{MeCO})_2\text{O}$ et les chlorures ou chloroalcanoato-complexes des éléments métalliques.

L'obtention du composé $\text{TiCl}_3\text{MeCOO}$ par chauffage du composé I a nécessité l'étude des chloroalcanoato-complexes des éléments métalliques indiquées ci-dessus. Si quelques dérivés du titane, du zirconium et de l'antimoine étaient déjà connus, en revanche rien n'était signalé dans la littérature concernant ceux du niobium et du tantale.

Par action directe des acides organiques RCOOH sur les chlorures de niobium (V) et de tantale (V), nous avons pu préparer à l'état pur les composés :



L'action de l'anhydride acétique sur les chlorures de zirconium (IV), niobium (V), tantale (V) et antimoine (V) nous a permis, suivant les proportions d'isoler les composés solides :



Il nous est vite apparu, que dans ces réactions, le cation acylium RCO^+ jouait un rôle important et une comparaison avec les réactions d'acylation des composés aromatiques en présence de chlorure d'aluminium (réactions de FRIEDEL et CRAFTS) nous a permis de proposer des mécanismes réactionnels.

La comparaison des réactions dans lesquelles interviennent les particules POCl_3 , Cl_2PO_2^- , $(\text{Cl}_2\text{PO})_2\text{O}$ analogues respectivement à MeCOCl , MeCOO^- , $(\text{MeCO})_2\text{O}$ permet d'étendre les mécanismes précédents à la formation des composés phosphorés ; Cl_2PO^+ jouant, dans ce cas, le même rôle que MeCO^+ précédemment.

L'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur les alcanato-complexes est résumée dans le tableau suivant :

Composés de départ	Composés obtenus
TiCl_3RCOO	$(\text{TiCl}_3\text{Cl}_2\text{PO}_2, \text{POCl}_3)_2$
$\text{TiCl}_2(\text{RCOO})_2$	$\text{TiOClCl}_2\text{PO}_2, \text{POCl}_3$
TaCl_4RCOO	$\text{TaCl}_6\text{O}_2\text{P}$
$\text{TaOCl}_2\text{RCOO}$	
$\text{NbOCl}_2\text{RCOO}$	$(\text{NbOCl}_2\text{Cl}_2\text{PO}_2, \text{POCl}_3)_2$
	$(\text{NbOCl}_3, \text{POCl}_3)_4, 2 \text{POCl}_3$ (II)

Ces réactions apparaissent comme le résultat de l'action compétitive de RCOCl ou RCO^+ et de POCl_3 ou Cl_2PO^+ sur les espèces présentes dans le milieu. L'acide RCO^+ est déplacé par Cl_2PO^+ qui est un acide plus fort que lui. Des réactions supplémentaires (rupture de chaînes M-O-M ou de ponts chlore) interviennent, qui s'expliquent par le fait que POCl_3 est une base plus forte que RCOCl . Au cours de ces réactions, nous constatons aussi la migration d'atomes de chlore. Ces phénomènes ont été le plus souvent expliqués.

Le composé II peut être aussi obtenu par action directe de POCl_3 sur NbOCl_3 . Son étude radiocristallographique à l'état solide révèle la présence d'un cycle carré plan Nb_4O_4 .

L'ensemble des mécanismes avancés reste bien sûr une tentative d'explication des réactions chimiques observées. Il faut encore confirmer certaines étapes et préciser la stéréochimie des complexes.

DEUXIEME PARTIE

Elle porte sur la préparation et l'étude des composés organométalliques du niobium (IV) ou (V) renfermant des coordinats soufrés. Le réactif de départ est le dichlorobis(η^5 -cyclopentadiényl) niobium.

1) Les dithiocarbamato-complexes

L'action de dithiocarbamates alcalins en solution alcoolique sur Cp_2NbCl_2 , conduit à des cations complexes qui en présence d'anions hexafluorophosphate précipitent sous forme de cristaux de formule $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{CNR}_2]\text{PF}_6$. Ces composés sont paramagnétiques. Les spectres RPE à température ambiante se composent de dix raies résultant du couplage hyperfin de l'électron célibataire 4 d du niobium avec le noyau ^{93}Nb de spin 9/2.

2) Le tétrathiosphosphato-complexe

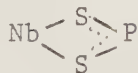
L'action du sulfure de phosphore (V) sur Cp_2NbCl_2 permet d'obtenir un cation dinucléaire complexe qui, en solution alcoolique et en présence d'anions hexafluorophosphate conduit au composé cristallisé $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{PS}_2\text{NbCp}_2]\text{PF}_6$. C'est le premier tétrathiosphosphato-complexe décrit. L'obtention d'un spectre RPE confirme qu'il s'agit d'un composé du niobium (IV). Ce spectre s'explique par les couplages entre l'électron célibataire 4 d du niobium et les noyaux ^{93}Nb d'une part et ^{31}P d'autre part. Toutefois, nous n'avons pas observé de couplage superhyperfin avec le deuxième noyau ^{93}Nb .

3) Les dithiophosphato-complexes

Les acides dialkyldithiophosphoriques obtenus par action du sulfure de phosphore (V) sur les alcools réagissent avec Cp_2NbCl_2 pour donner deux types de composés très bien cristallisés.

a) Les composés du niobium (IV) $[\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{P(OR)}_2]\text{PF}_6$

Ils sont paramagnétiques et leurs spectres RPE s'expliquent par le couplage hyperfin entre l'électron célibataire 4d du niobium et le noyau ^{93}Nb de spin 9/2 d'une part et par le couplage superhyperfin de ce même électron avec le noyau ^{31}P de spin 1/2. Une simulation de spectre a permis de prouver que ce dernier couplage se fait par l'intermédiaire des atomes de soufre du cycle tétragonal



b) Les composés du niobium (V) $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$

L'agent oxydant demeure inconnu. L'étude RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P est en accord avec la formule proposée pour ces composés. La structure radio-cristallographique du complexe pour lequel $\text{R} = \text{Et}$ confirme la présence du cycle trigonal $\text{Nb} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ et du groupement dithiophosphate monodenté.

4) Les dithioléno-complexes

Les dithiolènes, préparés par action du sulfure de phosphore (V) sur les composés R-CO-COH-R' suivie d'une hydrolyse, réagissent sur Cp_2NbCl_2 pour donner les cations complexes $(\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{R}_2)^+$ qui sont précipités sous forme d'hexafluorophosphate. Il s'agit de complexes du niobium (V) pour lesquels l'étude des spectres RMN ^1H et ^{13}C réalisés à diverses températures a révélé l'existence d'un phénomène de basculement conformationnel au sein de la molécule.

Ces réactions mettent en évidence une grande affinité du niobium pour le soufre. Ceci est dû à la présence des deux groupements cyclopentadiényle qui jouent le rôle de tampon électronique et qui confèrent un caractère "mou" à l'atome de niobium.

Nous envisageons de poursuivre nos travaux dans trois directions :

- Etude de la réactivité de nouveaux coordinats soufrés tels que le tétrathiotétracène, les tétrathiofulvalènes...
- Etude des propriétés antiabrasives de divers complexes soufrés du niobium.
- Synthèse de nouveaux dithioléno-complexes et applications en électrochimie.

ABREVIATIONS UTILISEES

Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica
Acta Cryst.	Acta Crystallographica
Angew. Chem.	Angewandte Chemie
Ann. Chem.	Annalen der Chemie
Austr. J. Chem.	Australian Journal of Chemistry
Ber.	Berichte
Bull. chem. Soc. Jpn.	Bulletin of the chemical Society of Japan
Bull. Soc. chim. Fr.	Bulletin de la Société chimique de France
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.	Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de cristallographie
C.A.	Chemical Abstract
Canad. J. Chem.	Canadian Journal of Chemistry
Chem. Ber.	Chemische Berichte
Chem. Com.	Chemical Communications
Coord. Chem. Rev.	Coordination Chemistry reviews
C.R. Acad. Sc. Paris	Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris.
Dokl. Akad. Nauk SSSR	Doklady Akademii nauk SSSR.
Helv. chim. Acta	Helvetica chimica Acta
Inorganica Chim. Acta	Inorganica Chimica Acta
Inorg. Chem.	Inorganic chemistry
Inorg. Nucl. Chem. Letters	Inorganic and Nuclear Chemistry Letters
Inorg. Synth.	Inorganic Syntheses
Izvest. Akad. Nauk KAZAKH SSR - Ser. Khim.	Izvestija Akademii nauk Kazachskoj SSR Seriya chimiceskich nauk
Izvest. Sektora Platiny i - Drug. Blagorod net.	Izvestija Sektora Platiny i Drugikh Blagorodnykh Metallov.
J. amer. chem. Soc.	Journal of the american chemical Society

J. chem. Educ.	Journal of chemical Education
J. chem. Phys.	Journal of chemical Physics
J. chem. Soc.	Journal of the chemical Society
J. chem. Soc., Dalton Trans.	Journal of the chemical Society, Dalton Transactions
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. Indian chem. Soc.	Journal of the Indian chemical Society
J. inorg. nucl. Chem.	Journal of inorganic and nuclear Chemistry (London)
J. Inst. Chemists.	Journal of the Institution of Chemists
J. organomet. Chem.	Journal of organometallic Chemistry
J. phys. Chem.	Journal of physical Chemistry
J. Russ. Phys. Chem.	Journal of the Russian Physical Chemical Society
Liebigs Ann.	Justus Liebigs Annalen der Chemie
Org. Syn., Coll. Vol.	Organic Syntheses, collective volume
Quart. J. Florida Acad. Sci.	Quarterly Journal of the Florida Academy of Sciences
Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas
Russ. J. of inorg. Chem.	Russian Journal of inorganic chemistry
Synt. React. Inorg. Met.- Org. Chem.	Synthesis and reactivity in Inorganic and Metalorganic Chemistry
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Trans. Met. Chem.	Transition Metal Chemistry
Vesti Akad. Nauk BSSR.	Vesti Akademii Nauk BSSR
Z. anorg. allg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Zashch. Rast.	Zashchita Rastenii
Z. Chem.	Zeitschrift für Chemie
Zh. obshch. Khim	Zhurnal olishchei Khimii
Z. Kristallog.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Naturforschung	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Neorg Khim.	Zhurnal Neorganicheskoi Khimii

